

X 5790  
7. FOLGE,

FEB 3  
1958

1958, BAND 2, HEFT 5-6

Physics Library

UNIVERSITY  
OF MICHIGAN

JAN 29 1958

PHYSICS  
LIBRARY

# ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren  
Fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,  
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien,  
M. Planck, E. Grüneisen, F. Möglich

Der ganzen Reihe 457. Band

Kuratorium:

W. GENTNER, W. GERLACH, F. HUND, B. KOCKEL,  
M. v. LAUE, W. MEISSNER, W. PAUL, R. W. POHL,  
R. ROMPE, R. SEELIGER, W. WEIZEL

Herausgegeben von

H. KOPFERMANN  
Heidelberg

G. RICHTER  
Berlin



JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktionsluß am 11. November 1958

## Inhalt

K. W. Böer und U. Kümmel, Berlin: Zur elektrostatischen Aufladung von CdS-Einkristallen unter Wirkung hoher elektrischer Felder. Mit 9 Abbildungen	217
H. Treder, Berlin: Stoßwellen des Gravitationsfeldes	225
D. Gerstenberg, Marburg/Lahn: Magnetische Untersuchungen an Pd-Mischkristallen mit Übergangselementen. Mit 18 Abbildungen	236
K. H. Krysmanski, Greifswald: Gasentmischungsvorgänge in Gleichstromglimmentladungen. Mit 13 Abbildungen	263
W. Ruske, Jena: Über die magnetischen Eigenschaften dünner elektrolytisch hergestellter Nickelschichten. Mit 8 Abbildungen	274
H. Lippmann, Dresden: Die Feinstruktur der magnetischen Protonenresonanz in kristallin-flüssigem p-Azoxyanisol. Mit 8 Abbildungen	287
K. Rawer und K. Suchy, Breisach/Rh. und Marburg/Lahn: Statistische Herleitung der Dispersionsformel eines Lorentz-Plasmas endlicher Temperatur	313
H. Rother, Berlin: Zur Berechnung der effektiven Ionisierungsspannung in Plasmen. Mit 2 Abbildungen	326

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechts der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

Einsendung der Manuskripte erbeten an:

Prof. Dr. H. Kopfermann, Heidelberg, Albert-Ueberle-Straße 7,

Prof. Dr. G. Richter, Zeuthen-Miersdorf, Platanenallee 6.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte *druckfertig* einzuliefern und in den Korrekturen den bisherigen Raum des Textes nicht zu überschreiten. Die *Zeichnungen* sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den *Zitaten* wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

Die Zeitschrift erscheint in Bänden mit 8 Heften, die zwanglos ausgegeben werden. Die Lieferung erfolgt durch den Sortimentsbuchhandel, in Ausnahmefällen unmittelbar vom Verlag. Der Bezugspreis beträgt je Band 34.— (U. S. \$ 8.16) zuzügl. Postgebühren.

Die Lieferung erfolgt bis zur Abbestellung, die nur für das Ende eines Bandes ausgesprochen werden kann.

## **Zur elektrostatischen Aufladung von CdS-Einkristallen unter Wirkung hoher elektrischer Felder**

Von K. W. Böer und U. Kümmel

Mit 9 Abbildungen

### **Inhaltsübersicht**

Es wird gezeigt, daß sich unbelichtete CdS-Einkristalle beim Stromdurchgang unter Verletzung der Quasineutralitätsbedingung negativ oder positiv aufladen. Diese Aufladungen werden durch die Annahme einer räumlich inhomogenen Leitfähigkeit der CdS-Einkristalle gedeutet und als ein Teil der bekannten dielektrischen Nachwirkungen aufgefaßt. Es wird gezeigt, daß der Leitungsvorgang von CdS-Einkristallen bei hohen Feldern nicht durch Raumladungsbegrenzung infolge Elektroneninjektion aus der Kathode nach Rose und Smith gedeutet werden kann.

### **1. Einleitung**

Der Leitungsvorgang in CdS-Einkristallen im Bereich hoher elektrischer Felder wurde von den Autoren unter Benutzung der Vorstellung einer elektrischen Anregung von Elektronen aus nichtleitenden Zuständen (Valenzband bzw. Termen in der verbotenen Zone) in das Leitungsband (vgl. <sup>1) 2) 3)</sup>) erklärt.

Demgegenüber versuchten Rose und Smith diese experimentellen Befunde durch eine andere Vorstellung zu deuten (vgl. <sup>4) 5)</sup>). Sie nahmen an, daß eine Injektion von Elektronen aus der Kathode unter Wirkung des äußeren elektrischen Feldes erfolgt. Die Begrenzung des durch den Kristall fließenden Stromes wird danach durch das durch die Injektion bedingte Raumladungsgebiet an der Kathode bewirkt. Die Größe des Stromes berechneten sie entsprechend den Ergebnissen von Mott und Gurney<sup>6)</sup>, die diese Autoren für den festen Körper in einem ähnlichen Fall erhielten, wie er bei raumladungsbegrenzten Strömen in einer Vakuumdiode vorliegt.

In dieser Arbeit soll nun ein Beitrag zu der Frage geliefert werden, inwieweit die beiden theoretischen Vorstellungen zur Erklärung des Leitungsvorganges von CdS-Einkristallen im Bereich hoher Feldstärken ( $E \gtrsim 10^3$  V/cm) herangezogen werden können, bzw. ob eventuell noch weitere physikalische

<sup>1)</sup> K. W. Böer, U. Kümmel u. R. Rompe, Z. physik. Chem. **200**, 180 (1952).

<sup>2)</sup> K. W. Böer u. U. Kümmel, Ann. Physik **14**, 341 (1954).

<sup>3)</sup> K. W. Böer u. U. Kümmel, Ann. Physik **16**, 181 (1955).

<sup>4)</sup> K. W. Smith u. A. Rose, Physic. Rev. **97**, 1531 (1955).

<sup>5)</sup> A. Rose, Physic. Rev. **97**, 1538 (1955).

<sup>6)</sup> N. F. Mott u. R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford Univers. Press. London 1940.

Mechanismen in diesem Feldstärkebereich den Leitungsvorgang wesentlich beeinflussen können.

Wir haben über unsere Untersuchungen zur elektrischen Anregung in einer Reihe vorangegangener Arbeiten berichtet und sehen insbesondere in der Parallelität elektrischer und thermischer Anregung, wie sie sich beiden nacheinander ausgeführten Untersuchungen thermisch und elektrisch angeregter Glowkurven ergibt, eine Bestätigung für die Richtigkeit unserer Vorstellungen zur elektrischen Anregung (vgl.<sup>2)</sup><sup>3)</sup><sup>7)</sup>).

Rose und Smith betrachteten als starke Stütze für ihre Annahmen den von ihnen geführten experimentellen Nachweis einer beträchtlichen negativen Aufladung von CdS-Einkristallen beim Stromdurchgang unabhängig von der Polung des angelegten elektrischen Feldes.

Wir haben diese Experimente von Rose und Smith an einer größeren Zahl von CdS-Einkristallen weitergeführt und insbesondere die Abhängigkeit der Größe der Aufladung von der Zeitdauer und der Größe des angelegten elektrischen Feldes sowie von der Art des Kontaktmaterials untersucht. Im folgenden soll darauf näher eingegangen werden (vgl. auch<sup>8)</sup>).

## 2. Meßanordnung

Blättchenförmige unverspiegelte Kristalle wurden in einer Kontaktzange *K* mit auswechselbaren Elektroden *El* oberhalb des Auffangbechers *B*

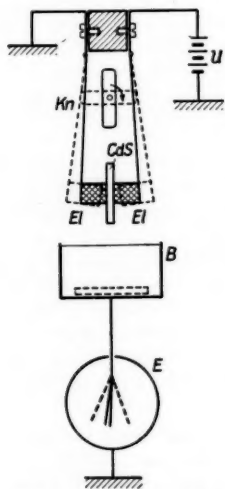


Abb. 1. Kontaktzange mit Elektrometer (gestrichelt: Kontaktzange geöffnet). *U* = Spannungsquelle; *K<sub>n</sub>* = Isolierstoffknebel; CdS = CdS-Einkristall; *El* = auswechselbare Elektroden; *B* = Auffangbecher; *E* = Elektrometer

eines Elektrometers *E* (vgl. Abb. 1) gehalten. Die Elektroden konnten mit einer Gleich- oder Wechselspannungsquelle *U* variabler Amplitude bei freier Wahl des Erdungspunktes verbunden werden. Als Elektroden waren wahlweise Indium-, Platin-, Eisen-, Kupfer-, Silber- oder Goldkontakte einsetzbar. Durch einen isolierten Knebel *K<sub>n</sub>* konnte die Kontaktzange geöffnet werden. Der nunmehr freigegebene Kristall fiel dann in den darunter angebrachten Becher, der mit einem Röhrenelektrometer variabler Empfindlichkeit verbunden war. Die Empfindlichkeitsregelung erfolgte durch Parallelschaltung von Kondensatoren; die maximale Empfindlichkeit betrug  $10^{-13}$  Coul. Der Kristall konnte in der Kontaktzange durch eine Metallfadenslampe mit vorgesetztem Schott-FarbfILTER im Ausläufer (535 m $\mu$ ) belichtet werden. Die Gesamtapparatur war gegen Licht und elektromagnetische Störfelder sowie gegen Störungen durch Aufladung von Isolationsmaterial in der Nähe der Kontaktzange sorgfältig abgeschirmt.

## 3. Meßergebnisse

Der Kristall zeigte nach dem Ausklinken aus der Kontaktzange mit und ohne Belichtung keine

<sup>7)</sup> K. W. Böer, U. Kümmel u. H. Lange, Z. physik. Chem. im Druck.

<sup>8)</sup> K. W. Böer u. U. Kümmel, Z. Naturforsch. **12a**, 667 (1957).



nachweisbare Aufladung gegen Erde, solange er keinem äußeren Feld in der Kontaktzange ausgesetzt war (die Kontaktzange war beidseitig geerdet).

Wenn beide Pole der Kontaktzange auf ein einheitliches Potential gegen Erde gelegt wurden, zeigte der Kristall eine aus seiner Kapazität gegen Erde im Augenblick des Ausklinsens errechenbare Aufladung.

Der Kristall zeigt jedoch eine bedeutend stärkere Aufladung, wenn beide Pole der Kontaktzange auf verschiedenes Potential gebracht werden. Diese Aufladungserscheinung zeigte die folgenden Eigenschaften:

1. Die Größe der Aufladung nahm mit wachsender Potentialdifferenz zunächst etwa linear zu. Bei höheren angelegten Spannungen war die Lage des Erdungspunktes ohne wesentlichen Einfluß auf die Größe der gemessenen Aufladung.

2. Größe und Vorzeichen der Aufladung wurde wesentlich vom Kristallindividuum und seiner relativen Lage in der Kontaktzange bestimmt. Es traten sowohl negative als auch positive Aufladungen auf. Berücksichtigte man beim erneuten Einspannen

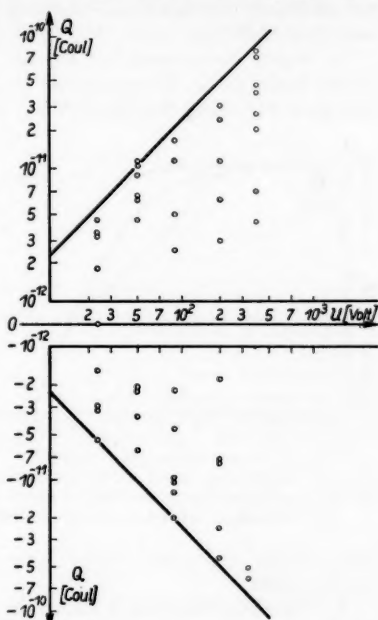


Abb. 2. Aufladung eines CdS-Einkristalls als Funktion der angelegten Spannung ohne Berücksichtigung der Lage des Kristalls in der Kontaktzange

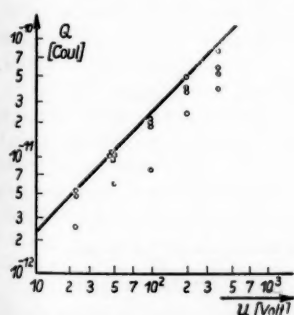


Abb. 3. Aufladung eines CdS-Einkristalls als Funktion der angelegten Spannung bei möglichst gleicher Lage des Kristalls in der Kontaktzange

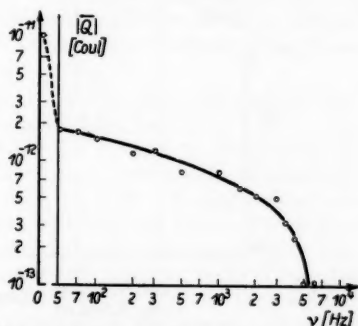


Abb. 4. Aufladung eines CdS-Einkristalls als Funktion der Frequenz der angelegten Spannung. Die Kurvenpunkte sind jeweils Mittelwerte aus Absolutbeträgen von 10 Meßwerten

in die Kontaktzange nicht die relative Lage des Kristalls in der Kontaktzange, so streuten im allgemeinen Größe und Vorzeichen der Aufladung statistisch bis zu einem von der Größe der angelegten Spannung abhängigen Maximalwert (vgl. Abb. 2).

3. Wurde der untersuchte Kristall jedoch immer wieder möglichst an derselben Stelle in die Kontaktzange eingespannt, so ergab sich eine bedeutend geringere Streuung der Meßwerte. Es existieren Kristalle, die hinsichtlich

einer gewissen kleinen Veränderung ihrer Lage in der Kontaktzange sehr empfindlich sind und andere, die auch bei geringfügiger Änderung ihrer Lage noch etwa gleiche Aufladungseffekte zeigten (vgl. Abb. 3).

4. Die Mehrzahl der untersuchten Kristalle zeigte sowohl positive als auch negative Aufladungen in Abhängigkeit von der Polungsrichtung der Spannung an der Kontaktzange relativ zur Lage des Kristalls.

Einige Kristalle zeigten ausschließlich negative Aufladungen, wie sie auch von Rose

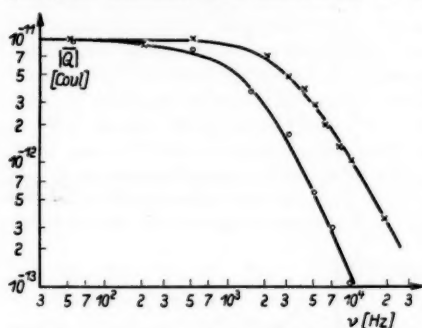


Abb. 5. Aufladung eines CdS-Einkristalls wie bei Abb. 4. Untere Kurve im Dunkel, obere Kurve bei schwacher Belichtung aufgenommen

und Smith gefunden wurden, ein weiterer Teil zeigte lediglich positive Aufladungen.

5. Der Mittelwert des Absolutbetrages der Aufladungen war für angelegte Gleichspannungen größer als für Wechselspannungen und nahm mit wachsender Frequenz der Wechselspannung rasch ab (vgl. Abb. 4).

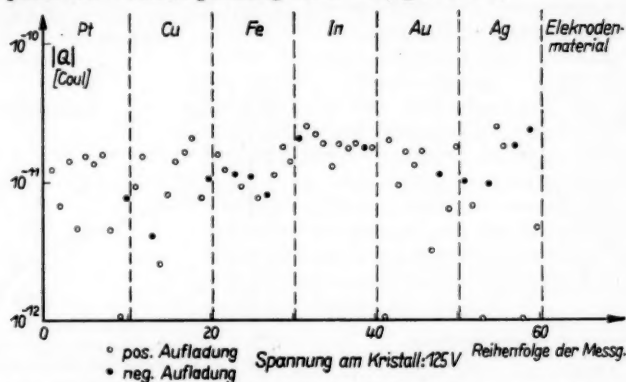


Abb. 6. Aufladung eines CdS-Einkristalls bei Verwendung verschiedener Elektrodenmaterialien

6. Im belichteten Zustand erfolgte die Abnahme der Aufladung mit wachsender Frequenz langsamer als bei unbelichteten Kristallen (vgl. Abb. 5).

7. Die oben beschriebenen Aufladungserscheinungen unterschieden sich nicht wesentlich voneinander, wenn an Stelle der Indiumkontakte solche aus anderen Metallen (z. B. Gold, Platin, Eisen, Kupfer usw.) in die Kontaktzange eingesetzt wurden (Abb. 6).

8. Die Aufladungen überlebten ein kurzzeitiges Erden beider Kristallelektroden vor dem Ausklinken des Kristalls.

9. Der Mittelwert des Absolutbetrages der Aufladung nahm mit wachsender angelegter Gleichspannung zunächst linear zu und fiel nach Überschreitung eines Maximalwertes im Bereich der Durchschlagfeldstärke stark ab (vgl. Abb. 7).

10. Auch unter dem Polarisationsmikroskop kristallographisch einwandfrei erscheinende dünne Kristallplättchen zeigten den oben beschriebenen Effekt der Aufladung.

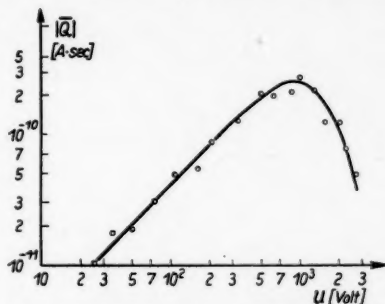


Abb. 7. Aufladung eines CdS-Einkristalls als Funktion der angelegten Spannung. Die Spannung wurde bei dieser Meßreihe bis zur Durchschlagsspannung gesteigert. (Meßpunkte wie unter 4 gewonnen)

#### 4. Diskussion

Die oben angegebenen Meßergebnisse lassen sich durch eine Injektion von Elektronen nach Rose und Smith ohne Einführung von Zusatzannahmen nicht beschreiben. So kann z. B. eine gleichberechtigte positive Aufladung der Kristalle hiernach nicht erklärt werden.

Die beschriebenen Effekte lassen sich jedoch mühelos unter der Annahme beschreiben, daß die Leitfähigkeit von CdS-Einkristallen räumlich nicht völlig konstant ist (vgl. <sup>9)</sup>). Unter dieser Annahme treten dielektrische Nachwirkungen (vgl. <sup>10)</sup> <sup>11)</sup> <sup>12)</sup>) auf, welche zu inneren langlebigen Polarisationen an den Grenzschichten zwischen besser und schlechter leitenden Bezirken führen und damit eine Aufladung des Kristalls gegen seine Umgebung bewirken können.

Zur Erläuterung sei zunächst ein ganz einfaches Modell diskutiert: Der Kristall möge aus zwei Schichten entsprechend Abb. 8 aufgebaut sein. Die Leitfähigkeit der Schicht 1 sei größer als die der Schicht 2. Beide Gebiete seien überschuleitend. Wird ein äußeres Feld an ein solches Dielektrikum in der aus Abb. 8 ersichtlichen Richtung gelegt, so wird sich langsam an der Grenzschicht beider Gebiete eine negative Raumladung ausbilden: Es wandern bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes mehr Elektronen aus dem Gebiet 1 auf diese Grenzschicht zu, als auf der anderen Seite durch das schlechter leitende Gebiet 2 abfließen können. Wird der Kristall jetzt aus der Kontaktzange ausgeworfen, so zeigt er eine negative Aufladung.

<sup>9)</sup> K. W. Böer u. U. Kümmel, Ann. Physik. **16**, 187 (1955).

<sup>10)</sup> K. W. Wagner in: H. Schering, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik, Berlin 1924.

<sup>11)</sup> A. Gemand, Elektrophysik der Isolierstoffe, Berlin 1930.

<sup>12)</sup> K. W. Wagner, Arch. Elektrotechnik **3**, 67 (1915).

Wird das äußere Feld in umgekehrter Richtung als in Abb. 8 angelegt, so bildet sich an der Grenzschicht eine positive Raumladung aus: Die Elektronen wandern bis zum Erreichen der Stationarität schneller von der Grenzschicht ab, als sie aus dem schlechter leitenden Gebiet 2 nachgeliefert werden können. Nach dem Auswerfen aus der Kontaktzange zeigt der Kristall jetzt eine positive Aufladung.

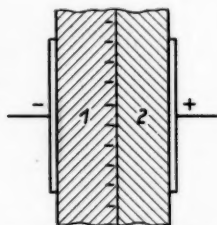


Abb. 8. Zweischichtiges Modell eines Dielektrikums.  
1. besser leitendes Gebiet;  
2. schlechter leitendes Gebiet

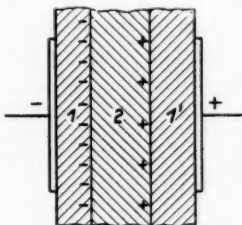


Abb. 9. Dreischichtiges Modell eines Dielektrikums (s. Text)

Ein einfaches Modell aus drei verschieden leitenden Bereichen läßt verstehen, daß auch Kristalle unabhängig von der Polung des äußeren Feldes entweder stets positive oder stets negative Aufladungen zeigen können. Wird z. B. ein schlechter leitendes Gebiet von zwei besser leitenden eingeschlossen (vgl. Abb. 9), so wird bei der angegebenen Polung die Grenzschicht zwischen 1 und 2 negativ aufgeladen. Die Grenzschicht zwischen 2 und 1' hingegen wird positiv aufgeladen. Die Größe beider Ladungen wird jedoch im allgemeinen, auch wenn die Leitfähigkeit der Bereiche 1 und 1' gleich ist, nicht gleich sein, soweit man annimmt, daß Gleichrichtereffekte an den Grenzschichten auftreten.

Nach dem Auswerfen wird demnach die Differenz beider Ladungsmengen als Aufladung des Kristalls gemessen. Beim Umpolen kehrt sich nun zwar die Richtung des Stromflusses um, infolge der Symmetrie des Problems ändert jedoch hier die meßbare Aufladung des Kristalls nicht ihr Vorzeichen.

Im allgemeinen dürfte der reale Aufbau eines Kristalls weitaus komplizierter sein als hier angegeben. Die Leitfähigkeit von CdS-Einkristallen ist offensichtlich räumlich nicht konstant; die gemessenen dielektrischen Nachwirkungen (vgl. <sup>13)</sup>) geben einen eindeutigen Hinweis dafür. Besser leitende werden mit schlechter leitenden Gebieten in regelloser Weise abwechseln. Dabei können aus dem zur Zeit vorliegenden experimentellen Material über die geometrische Größe dieser Gebiete sowie über das Verhältnis ihrer Leitfähigkeiten noch keine zuverlässigen Angaben gemacht werden.

Auf Grund der volumeninhomogenen Leitfähigkeit werden in realen CdS-Kristallen ähnliche Aufladungen innerer Grenzschichten auftreten, wie sie sich nach den obigen Überlegungen am einfachen Modell eines Mehrschichten-

<sup>13)</sup> K. W. Böer u. U. Kümmel, Ann. Physik **20**, 303 (1957).

kondensators ausbilden. Die Summe dieser Ladungen kann als Aufladung des Kristalls gemessen werden.

Die Größe der Kristallaufladung ist abhängig von der relativen Lage des Kristalles in der Kontaktzange, je nachdem, welche Bereiche sich im feld-erfülltem Raum zwischen den Elektroden befinden. Kristalle, welche geometrisch kleinere Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweisen, werden dabei im allgemeinen empfindlicher auf eine kleine Lageänderung in der Kontaktzange reagieren als solche, die größere Bereiche einheitlicher Leitfähigkeit aufweisen.

Die Aufladung der inneren Grenzschichten erfolgt mit einer relativ großen Zeitkonstante, da eine größere Zahl von Ladungsträgern über Kristallgebiete recht kleiner Leitfähigkeit hinweg transportiert werden müssen. In grober Annäherung kann dieser Prozeß als Aufladung kleiner „Kondensatoren“ (schlecht leitende Bereiche) im Innern des Kristalls über den „Vorwiderstand“ anderer in Serien liegender Kristallbereiche (besser leitende Bereiche) verstanden werden. Die Zeitkonstanten für den Aufladevorgang sollten daher abnehmen, wenn die Leitfähigkeit dieser Kristallbereiche erhöht wird.

Die Untersuchungen der Aufladung bei Wechselfeldern zeigen deutlich eine Abnahme der Aufladung mit wachsender Frequenz (vgl. Abb. 4). Diese Abnahme erstreckt sich über einen großen Frequenzbereich, da es sich um eine Aufladung verschiedener „Kondensatoren“ über „Vorwiderstände“ unterschiedlicher Größe handelt. Erhöht man die Leitfähigkeit durch schwache Belichtung des Kristalls, so verringern sich die Zeitkonstanten infolge einer Abnahme des „Vorwiderstandes“, eine entsprechende Abnahme der Aufladung erfolgt jetzt erst bei höheren Frequenzen (vgl. Abb. 5).

Bei sehr hohen angelegten Feldstärken setzt eine elektrische Anregung ein, die dem hier beschriebenen Effekt der Aufladung von Grenzflächen entgegenwirkt. Besonders in Kristallbereichen mit kleiner Leitfähigkeit werden die wirkenden Feldstärken sehr groß sein; dort wird also beim Anwachsen des äußeren Feldes zunächst eine elektrische Anregung eintreten, es werden damit zusätzliche Leitungselektronen gebildet, die Leitfähigkeit dieser Gebiete nimmt zu, der Unterschied der Leitfähigkeiten der verschiedenen Kristallbereiche verringert sich, eine Homogenisierung tritt ein. Dadurch muß auch ein Absinken der meßbaren Aufladung resultieren, wie es experimentell gefunden wurde (vgl. Abb. 7).

Nach Rose und Smith ist eine starke Abhängigkeit der Aufladung vom Elektrodenmaterial zu erwarten, da die Injektion von der Differenz der Austrittsarbeiten von Kristall und Elektrodenmetall wesentlich bestimmt wird. Eine solche Abhängigkeit wird experimentell, wie Abb. 6 zeigt, nicht bemerkt.

### Zusammenfassung

CdS-Einkristalle laden sich beim Stromdurchgang unter Verletzung der Quasineutralitätsbedingung elektrostatisch auf. Es treten sowohl negative als auch positive Aufladungen auf, die mit wachsender Feldstärke zunächst zunehmen, im Bereich der Durchschlagsfeldstärke jedoch wieder abnehmen, und deren Größe in erster Näherung unabhängig vom Elektrodenmaterial ist. Diese Erscheinungen lassen sich deuten, wenn man annimmt, daß die Leitfähigkeit der CdS-Einkristalle nicht räumlich homogen ist. An den Grenz-

schichten zwischen verschiedenen leitenden Kristallbereichen bilden sich Raumladungen aus, die den Stromfluß durch den Kristall steuern und die meßbare elektrostatische Aufladung des Kristalls bewirken. Kurz unterhalb der Feldstärke des Felddurchschlages tritt durch den Einsatz einer Feldanregung eine gewisse Homogenisierung der Leitfähigkeit auf.

Herrn Prof. Dr. R. Rompe danken wir herzlich für anregende Diskussionen.

Berlin, II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität und Laboratorium für die Physik des elektrischen Durchschlages der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Februar 1958.

I  
Bich  
Eige  
felde  
Räu  
ma c  
sätze  
resu  
sche  
auf  
tron

I  
des  
vita  
bere  
der  
wir  
den  
Fern  
Grav  
teris  
anal  
aufz  
kürz

I  
Glei

und

auch

(

1

2

## Stoßwellen des Gravitationsfeldes

Von H. Treder

### Inhaltsübersicht

Die von Stellmacher früher aus der Theorie der Charakteristiken und Bicharakteristiken der Einsteinschen Feldgleichungen erhaltenen lokalen Eigenschaften und die Fortpflanzungsgesetze von Stoßwellen des Gravitationsfeldes werden aus den Eigenschaften des Riemann-Tensors von Einstein-Räumen neu hergeleitet. Hierbei wird gezeigt, daß die beiden von Stellmacher als Fortpflanzungsbedingungen gefundenen skalaren Erhaltungssätze aus der Divergenzfreiheit des Riemann-Tensors von Einstein-Räumen resultieren. Der erste dieser Erhaltungssätze folgt auch aus dem Einsteinschen Energie-Impuls-Satz. — Schließlich werden die entwickelten Methoden auf den Fall verallgemeinert, daß neben dem Gravitationsfeld noch ein elektromagnetisches Feld vorhanden ist.

### Einleitung

Die Stoßwellen des Gravitationsfeldes sind nach Pirani<sup>1)</sup> durch Sprünge des Riemann-Tensors darstellbar. Die mit den Feldgleichungen des Gravitationsfeldes verträglichen Sprünge der zweiten Ableitungen von  $g_{\mu\nu}$  hat bereits vor 20 Jahren Stellmacher<sup>2)</sup> aus der Theorie der Charakteristiken der Einsteinschen Gravitationsgleichungen hergeleitet. Im folgenden wollen wir auf physikalisch anschaulicherem tensoranalytischen Wege direkt die mit den Feldgleichungen verträglichen Sprünge des Riemann-Tensors herleiten. Ferner wollen wir die Fortpflanzungsbedingungen für die Störungen des Gravitationsfeldes, die sich bei Stellmacher aus der Theorie der Bicharakteristiken der Einsteinschen Feldgleichungen ergeben, als Folge von tensoranalytischen Eigenschaften des Riemann-Tensors von Einstein-Räumen aufzeigen. Die hierzu notwendigen Rechnungen werden sich als wesentlich kürzer als die Rechnungen Stellmachers erweisen.

Der Riemann-Tensor  $R_{\sigma\mu\nu\lambda}$  eines Einstein-Raums gehorcht der Gleichung

$$R_{\mu\nu} = g^{\sigma\lambda} R_{\sigma\mu\nu\lambda} = 0 \quad (1)$$

und somit als Folge der kontrahierten Bianchi-Identität

$$R_{\mu\nu\lambda;\sigma} - R_{\mu\nu;\lambda} + R_{\mu\lambda;\nu} = 0 \quad (2)$$

auch der Gleichung

$$R_{\mu\nu\lambda;\sigma} = 0. \quad (3)$$

(3) ist eine Konsequenz der Feldgleichungen (1), ist aber schwächer als (1).

<sup>1)</sup> F. A. E. Pirani, Physic. Rev. **105**, 1089 (1957).

<sup>2)</sup> K. Stellmacher, Math. Ann. **115**, 741 (1958).



Wendet man auf (3) — in völliger Analogie der geometrischen Behandlung von elektromagnetischen Stoßwellen durch Synge<sup>3)</sup> — den Gaußsche Satz an, so erhält man die mit (3) verträglichen Sprünge des Riemann-Tensors, d. h. die mit (3) verträglichen Formen von Stoßwellen. Die Stoßwellen des Gravitationsfeldes, das den Einsteinschen Feldgleichungen gehorcht, erhält man aus der zusätzlichen Forderung, daß der Riemann-Tensor der Stoßwellen die Beziehung (1) erfüllt. Da bei dieser Behandlung des Stoßwellenproblems unmittelbar die Sprünge des Riemann-Tensors untersucht werden, sind hier die scheinbaren, d. h. die wegtransformierbaren, Stoßwellen von selbst eliminiert. — Bereits aus (3) allein wird folgen, daß Sprünge des Riemann-Tensors nur an Nullflächen möglich sind<sup>4)</sup>.

Die Fortpflanzungsgesetze der Stoßwellen sind von Stellmacher aus der Theorie der Bicharakteristiken der Einsteinschen Feldgleichungen hergeleitet worden. Wir werden sehen, daß diese Fortpflanzungsgesetze auch direkt aus der Bedingung (3) für den Riemann-Tensor von Einstein-Räumen folgen. (3) enthält, auf den Riemann-Tensor von Stoßwellen des Gravitationsfeldes spezialisiert, zwei wesentliche Gleichungen, die mit den beiden von Stellmacher als Fortpflanzungsbedingungen gefundenen skalaren Erhaltungssätzen übereinstimmen. Eine dieser Gleichungen folgt ebenfalls aus dem auf Stoßwellen spezialisierten Einsteinschen Energie-Impuls-Satz, während die andere Gleichung nicht aus dem Energie-Impuls-Satz folgt. Der Erhaltungssatz (3) ist also, wie zu erwarten, ein weitreichenderer Satz als der Energie-Impuls-Satz.

Unsere Methoden lassen sich auch für den Fall verwenden, daß außer dem Gravitationsfeld noch ein elektromagnetisches Feld existiert, das im allgemeinen ebenfalls Sprünge in den zweiten Ableitungen der Potentiale enthalten soll. An Stelle der Gln. (1) und (3) gehorcht dann der Riemann-Tensor den Gleichungen

$$R_{\mu\nu} = -S_{\mu\nu} \quad (4)$$

und

$$-R_{\mu\nu;\lambda;\sigma} - S_{\mu\nu;\lambda} + S_{\mu\lambda;\nu} = 0, \quad (5)$$

wobei  $S_{\mu\nu}$  der Maxwellsche Spannungstensor ist. In Übereinstimmung mit dem Resultat Stellmachers werden wir zeigen, daß sich durch die Anwesenheit des elektromagnetischen Feldes die lokale Form der Riemann-Tensors von Stoßwellen nicht ändert, während die Fortpflanzungsgesetze für die Störungen des Gravitationsfeldes durch die gleichzeitige Existenz von Störungen des elektromagnetischen Feldes modifiziert werden.

### 1. Reines Gravitationsfeld

Wir behandeln zunächst Stoßwellen im Vakuum. Die Einsteinschen Feldgleichungen für den leeren Raum (1) sollen im ganzen betrachteten Bereich gelten. Ferner wird vorausgesetzt, daß die Metrik  $g_{\mu\nu}$  und die ersten

<sup>3)</sup> J. L. Synge, *Relativity: The Special Theory*, Amsterdam 1956. Vgl. auch St. O'Brien u. J. L. Synge, *Communications of the Dublin Inst. for Advanced Studies A*, No. 9 (1952).

<sup>4)</sup> Vgl. Stellmacher l. c.; A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation*, Paris 1955, S. 29ff.

Ableitungen von  $g_{\mu\nu}$  im ganzen Bereich stetig sind. Es sei dann eine Hyperfläche

$$z \equiv z(x^1, x^2, x^3, x^0) = 0 \quad (6)$$

mit dem Normalvektor

$$z_{,\nu} = p_\nu \quad (6a)$$

vorgegeben, die den  $V_4$  in einen Raum  $V_4^+$  ( $z > 0$ ) mit<sup>6)</sup>

$$R_{\sigma\mu\nu\lambda}^+ \neq 0 \quad (7a)$$

und einen  $V_4^-$  ( $z < 0$ ) mit

$$R_{\sigma\mu\nu\lambda}^- = 0 \quad (7b)$$

teilt. Dann müssen die zweiten normalen Ableitungen von  $g_{\mu\nu}$  beim Durchgang durch die Hyperfläche Sprünge aufweisen, d. h. es muß sein<sup>7)</sup>:

$$[g_{\mu\nu;\lambda\kappa}] = \left[ \frac{\partial^2 g_{\mu\nu}}{\partial z^2} \right] p_\lambda p_\kappa \equiv \gamma_{\mu\nu} p_\lambda p_\kappa \quad (8)$$

Hingegen sollen die zweiten und dritten Ableitungen von  $g_{\mu\nu}$  außerhalb der Fläche  $z = 0$  stetig sein.

Aus den gestellten Stetigkeitsbedingungen folgt dann, daß in einem schmalen Streifen beiderseits der Hyperfläche  $z = 0$  (d. h. für kleine Absolutbeträge von  $z$ ) die Metrik  $g_{\mu\nu}$  in der Form

$$g_{\mu\nu} = g_{\mu\nu} + \gamma_{\mu\nu} f(z) + \varepsilon_{\mu\nu} h(z) + \dots \quad (9)$$

geschrieben werden kann. Hierbei sind die Funktionen  $f(z)$  und  $h(z)$  durch

$$f(z) \begin{cases} = 0 & \text{für } z < 0 \\ = \frac{1}{2} z^2 & \text{für } z \geq 0 \end{cases} \quad (9a)$$

$$h(z) \begin{cases} = 0 & \text{für } z < 0 \\ = \frac{1}{6} z^3 & \text{für } z \geq 0 \end{cases} \quad (9b)$$

gegeben, und  $g_{\mu\nu}$ , welches zunächst nur für  $z \leq 0$  definiert ist, denken wir uns auch für kleine  $z > 0$  so fortgesetzt, daß dadurch eine im ganzen Bereich (d. h. auch auf der Fläche  $z = 0$ ) dreimal stetig differenzierbare Funktion entsteht. — Ferner dürfen wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit fordern, daß auch  $\gamma_{\mu\nu}$  und  $\varepsilon_{\mu\nu}$  im betrachteten Gebiet dreimal stetig differenzierbar sind. Dann sind alle im betrachteten Gebiet existierenden Sprünge von  $g_{\mu\nu}$  bis einschließlich der Sprünge 3. Ordnung auf die Sprungfunktionen  $f(z)$  und  $h(z)$  zurückgeführt.

Wegen (7b) können wir die Metrik des  $V_4^-$  auf die Minkowskische Form bringen. Aus (9), (9a) und (9b) folgt dann, daß für kleine positive  $z$  die Metrik  $g_{\mu\nu}^+$  des  $V_4^+$  durch

$$g_{\mu\nu}^+ = \eta_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \gamma_{\mu\nu} z^2 + \frac{1}{6} \varepsilon_{\mu\nu} z^3 + \dots \quad (10)$$

gegeben ist.

<sup>6)</sup> Wir bezeichnen mit  $A^+$  die Funktion  $A$  im  $V_4^+$  und mit  $A^-$  die Funktion  $A$  im  $V_4^-$ .

<sup>7)</sup> Wir verwenden Stellmachers Bezeichnung:  $[A_\mu] = \lim_{z \rightarrow 0} A_\mu^+ - \lim_{z \rightarrow 0} A_\mu^-$ ; dann ist  $\gamma_{\mu\nu}$

also der Sprung von  $\frac{\partial^2}{\partial z^2} g_{\mu\nu}$  an der Fläche  $z = 0$ .

Wir betrachten nun zunächst die Beziehung (3) und wenden gemäß dem Verfahren von Synge den Gaußschen Satz an. Dann erhalten wir durch Integration über den flachen Zylinder, der zwischen den Hyperflächen  $z = -\varepsilon$  und  $z = +\varepsilon$  liegt, nach dem Grenzübergang  $\varepsilon \rightarrow 0$ :

$$R_{\sigma\mu\nu\lambda}^+ p^\sigma - R_{\sigma\mu\nu\lambda}^- p^\sigma = [R_{\sigma\mu\nu\lambda}] p^\sigma = 0. \quad (11)$$

(Die in (3) enthaltenen Terme mit Faktoren  $\Gamma_{\pi\varrho}^r$  verschwinden für  $z \rightarrow 0$ , da sie proportional  $z$  sind.) Für den Sprung des Riemann-Tensors gilt die Formel

$$[R_{\sigma\mu\nu\lambda}] = \frac{1}{2} [g_{\sigma\lambda, \mu\nu} + g_{\mu\nu, \sigma\lambda} - g_{\sigma\nu, \mu\lambda} - g_{\mu\lambda, \sigma\nu}]. \quad (12)$$

Aus (11) folgt also mit (7b) und (10)

$$R_{\sigma\mu\nu\lambda}^+ p^\sigma = \frac{1}{2} (\gamma_{\sigma\lambda} p_\mu p_\nu + \gamma_{\mu\nu} p_\sigma p_\lambda - \gamma_{\sigma\nu} p_\mu p_\lambda - \gamma_{\mu\lambda} p_\sigma p_\nu) p^\sigma = 0. \quad (13)$$

Ist  $p_\nu$  kein Nullvektor (d. h. ist die Hyperfläche  $z = 0$  keine charakteristische Fläche der Feldgleichungen), so lautet die allgemeine Lösung von (13)

$$\gamma_{\mu\nu} = a_\mu p_\nu + a_\nu p_\mu \quad (14)^8$$

mit beliebigem Vektor  $a_\mu$ . Setzt man aber diesen Ausdruck in (13) ein, so folgt unmittelbar, daß  $[R_{\sigma\mu\nu\lambda}]$  verschwindet. Die Sprünge (14) sind also trivial, da sie aus der Wahl des Koordinatensystems entstehen.

Ist hingegen die Hyperfläche  $z = 0$  eine charakteristische Fläche, d. h. gilt

$$g^{\mu\nu} p_\mu p_\nu \equiv p_\mu p^\mu = 0, \quad (15)$$

so folgen aus (12) nur die Gleichungen

$$p^\sigma \gamma_{\sigma\lambda} p_\nu - p^\sigma \gamma_{\sigma\nu} p_\lambda = 0. \quad (16)$$

Man sieht leicht ein, daß wegen der Antisymmetrie in  $\lambda$  und  $\nu$  die Beziehung (16) nur drei unabhängige Gleichungen enthält. Es bleiben also in den  $\gamma_{\mu\nu}$  sieben voneinander unabhängige Größen unbestimmt. Von diesen sind vier die in die triviale Form (14) eingehenden  $a_\mu$ . (16) erlaubt also die Existenz von drei weiteren unabhängigen Größen.

Lokal kann man nun das Koordinatensystem stets so wählen, daß der Normalvektor  $p_\nu$  der Nullfläche  $z = 0$  die Form

$$p_0 = p_1, \quad p_2 = p_3 = 0 \quad (17)$$

besitzt. Mit (17) haben die drei Gln. (16) die allgemeine (von zwei Vektoren  $\pi_\mu$  und  $\tilde{\pi}_\mu$  abhängige)<sup>9)</sup> Lösung

$$\gamma_{\mu\nu} = \pi_\mu \tilde{\pi}_\nu + \tilde{\pi}_\mu \pi_\nu + a_\mu p_\nu + a_\nu p_\mu \quad (18)$$

mit

$$2\pi_2 \tilde{\pi}_2 = \varphi \quad 2\pi_3 \tilde{\pi}_3 = \psi \quad \pi_2 \tilde{\pi}_3 + \pi_3 \tilde{\pi}_2 = \Phi \quad (19a)$$

<sup>8)</sup> Ist  $p_\nu$  kein Nullvektor, so können wir lokal etwa setzen

$$p_\nu = (1, 0, 0, 0)$$

und man liest dann sofort ab, daß in diesem Fall die Lösung von (13) lautet

$$\gamma_{\mu\nu} = 0, \quad \text{wenn } \mu \text{ und } \nu \neq 1$$

$$\gamma_{\mu 1} = a_\mu p_1 = a_\mu, \quad \text{wenn } \mu \neq 1$$

$$\gamma_{11} = p_1 a_1 + a_1 p_1 = 2a_1.$$

<sup>9)</sup> Vgl. Stellmacher, l. c.

und

$$\pi_1 = \tilde{\pi}_1 = \pi_0 = \tilde{\pi}_0 = 0, \quad (19b)$$

wobei  $\varphi$ ,  $\psi$ ,  $\Phi$  und der Vektor  $a_\mu$  beliebig sind. Aus (19a, b) folgt, daß  $\pi_\mu$  und  $\tilde{\pi}_\mu$  auf  $p_\mu$  senkrecht stehen:

$$\pi_\mu p^\mu = \tilde{\pi}_\mu p^\mu = 0. \quad (20)$$

Mit (18) und (19a, b) findet man für den Riemann-Tensor der betrachteten Stoßwelle den Ausdruck

$$[R_{\sigma\mu\nu\lambda}] = \frac{1}{2} (\pi_\sigma \tilde{\pi}_\lambda p_\mu p_\nu + \pi_\lambda \tilde{\pi}_\sigma p_\mu p_\nu + \pi_\mu \tilde{\pi}_\nu p_\sigma p_\lambda + \pi_\nu \tilde{\pi}_\mu p_\sigma p_\lambda - \pi_\sigma \tilde{\pi}_\nu p_\mu p_\lambda - \pi_\nu \tilde{\pi}_\sigma p_\mu p_\lambda - \pi_\mu \tilde{\pi}_\lambda p_\sigma p_\nu - \pi_\lambda \tilde{\pi}_\mu p_\sigma p_\nu). \quad (21)$$

In (21) gehen die forttransformierbaren Sprünge und somit die  $a_\mu$  selbstverständlich nicht ein. Da nun für das Stoßwellenproblem nur die Sprünge des Riemann-Tensors von Bedeutung sind, können wir im folgenden ohne Einschränkung der Allgemeinheit das Koordinatensystem so wählen, daß  $a_\mu = 0$  ist, die  $\gamma_{\mu\nu}$  also die Form

$$\gamma_{\mu\nu} = \pi_\mu \tilde{\pi}_\nu + \tilde{\pi}_\mu \pi_\nu \quad (18a)$$

haben.

Bisher haben wir nur die Gl. (3) benutzt. Da (21) aber der Riemann-Tensor eines Einstein-Raums sein muß, muß nach (1) die Verjüngung von (21) nach  $\sigma$  und  $\lambda$  verschwinden. Dies gibt mit (20) und (15)

$$\eta^{\sigma\lambda} [R_{\sigma\mu\nu\lambda}] = \frac{1}{2} p_\mu p_\nu \eta^{\sigma\lambda} \gamma_{\sigma\lambda} = 0. \quad (22)$$

Somit besitzen die Vektoren  $\pi_\mu$  und  $\tilde{\pi}_\mu$  neben (20) auch die Eigenschaft

$$\eta^{\mu\nu} \pi_\mu \tilde{\pi}_\nu = \pi_\mu \tilde{\pi}^\mu = 0. \quad (23)$$

Hieraus folgt mit (19a, b)

$$\varphi = -\psi. \quad (24)$$

Gemäß (18) hängen die  $\gamma_{\mu\nu}$  nicht vom Verhältnis der Beträge der Vektoren  $\pi_\mu$  und  $\tilde{\pi}_\mu$  ab. Wir können daher zur Erfüllung der notwendigen und hinreichenden Bedingungen (20) und (23) für die lokalen Lösungen des Sprungproblems die Vektoren  $\pi_\mu$  und  $\tilde{\pi}_\mu$  in der folgenden Form<sup>10)</sup> ansetzen, die unabhängig von der Wahl des lokalen Koordinatensystems ist:

$$\pi_\mu = \left(\frac{E}{2}\right)^{\frac{1}{2}} (\omega_\mu e^{i\delta} + \bar{\omega}_\mu e^{-i\delta}) \quad (25)$$

und

$$\tilde{\pi}_\mu = \frac{1}{i} \left(\frac{E}{2}\right)^{\frac{1}{2}} (\omega_\mu e^{i\delta} - \bar{\omega}_\mu e^{-i\delta}). \quad (26)$$

Hierbei sind  $\omega_\mu$  und  $\bar{\omega}_\mu$  zwei konjugiert komplexe Vektoren, die die Eigenschaften

$$\omega_\mu \omega^\mu = \bar{\omega}_\mu \bar{\omega}^\mu = \omega_\mu p^\mu = \bar{\omega}_\mu p^\mu = 0 \quad (27)$$

und

$$\omega_\mu \bar{\omega}^\mu = \frac{1}{2} \quad (27a)$$

besitzen. Ferner sind in (25) und (26) die unbestimmt bleibenden Größen

$$E = 2 (\pi_\mu \pi^\mu) (\tilde{\pi}_\nu \tilde{\pi}^\nu) = \gamma_{\mu\nu} \gamma^{\mu\nu} \quad (28)$$

<sup>10)</sup> Vgl. Stellmacher, l. c.

und  $\delta$ -echte Skalare, die von Stellmacher „Erregung“ und „Polarisationsparameter“ genannt worden sind.

Der gemäß (21) mit Hilfe der Vektoren  $\pi_\mu$  und  $\tilde{\pi}_\mu$  gebildete Tensor  $[R_{\sigma\mu\nu\lambda}]$  ist die allgemeine lokale Lösung des Sprungproblems. In einem endlichen Bereich sind die in  $\pi_\mu$  und  $\tilde{\pi}_\mu$  enthaltenen algebraisch unbestimmten Skalare  $E$  und  $\delta$  Funktionen des Ortes. Die Differentialgleichungen für  $E$  und  $\delta$  ergeben sich aus der aus (3) folgenden Bedingung

$$[R_{\mu\nu\lambda;\sigma}^\sigma] = 0. \quad (29)$$

Wir zeigen im folgenden, daß (29) gerade je eine Differentialgleichung für  $E$  und  $\delta$  liefert und diese mit den Fortpflanzungsbedingungen Stellmachers übereinstimmen.

Bei der Auswertung von (29) ist zu beachten, daß durch das Differenzieren die Ordnung in  $z$  erniedrigt wird, weshalb wir in  $g_{\mu\nu}$  Terme bis einschließlich 3. Ordnung in  $z$  zu berücksichtigen haben. Dagegen wird durch Multiplikation mit  $I_{\sigma\pi}^\pi$  die Ordnung in  $z$  erhöht. Aus letzterem ergibt sich, daß aus (29) zunächst folgt

$$[R_{\mu\nu\lambda;\sigma}^\sigma] = [g^{\sigma\tau} R_{\tau\mu\nu\lambda;\sigma}] = \eta^{\sigma\tau} [R_{\tau\mu\nu\lambda;\sigma}] = 0. \quad (30)$$

Ferner berücksichtigen wir, daß  $p_r$  der Tangentialvektor der Bicharakteristik ist, also allgemein der Gleichung<sup>11)</sup>

$$\frac{D}{D\tau} p_\mu = 0 \quad (31)$$

gehört, so daß wegen  $g_{\mu\nu,\lambda} = 0$  bis auf Terme höherer Ordnung

$$p_{\mu,\nu} p^\nu = \frac{dp_\mu}{d\tau} = 0 \quad (31a)$$

gilt. Mit Hilfe von (31a), (15) und (16) erhält man aus (30) nach einer elementaren Rechnung

$$[R_{\mu\nu\lambda;\sigma}^\sigma] = \gamma_{\mu\nu,\sigma} p^\sigma p_\lambda + \frac{1}{2} \gamma_{\mu\nu} p_{,\sigma}^\sigma p_\lambda + \dots = 0. \quad (32)$$

Hierbei stehen die Punkte für mehrere Terme, die proportional  $p_\mu$  oder  $p_\nu$  sind. Wir brauchen sie hier nicht aufzuschreiben, da sie, wie wir gleich sehen werden, für das Folgende ohne Bedeutung sind.

(32) liefert mit (18a), (25), (26), (27) und (27a) gerade zwei Differentialgleichungen für die zwei Funktionen  $E$  und  $\delta$ . Um die erste dieser Gleichungen zu bekommen, müssen wir (32) mit dem Ausdruck  $\tilde{\pi}^\mu \pi^\nu + \pi^\mu \tilde{\pi}^\nu$  überschieben. Wegen (20) verschwinden beim Überschieben alle in der Gl. (32) mit Punkten angedeuteten Terme und wir erhalten

$$(\pi^\mu \tilde{\pi}^\nu + \tilde{\pi}^\mu \pi^\nu) \{(\pi_\mu \tilde{\pi}_\nu + \tilde{\pi}_\mu \pi_\nu)_{,\sigma} p^\sigma + \frac{1}{2} (\pi_\mu \tilde{\pi}_\nu + \tilde{\pi}_\mu \pi_\nu) p_{,\sigma}^\sigma\} p_\lambda = 0.$$

Unter Beachtung von (28) kann man dafür auch schreiben

$$\frac{1}{2} (E p^\sigma)_{,\sigma} p_\lambda = 0$$

und erhält so die erste Stellmachersche Fortpflanzungsbedingung

$$(E p^\sigma)_{,\sigma} = 0. \quad (33)$$

<sup>11)</sup> Vgl. Stellmacher l. c.; vgl. auch Lichnerowicz l. c., S. 33ff.

(33) kann wegen  $g_{\mu\nu,\lambda} = 0$  ohne weiteres kovariant geschrieben werden:

$$(\sqrt{-g} E p^\sigma)_{,\sigma} = 0$$

und ist der Erhaltungssatz für die Erregung  $E$ .

Überschieben wir (32) dagegen mit Stellmachers

$$\tilde{\partial}^{\mu\nu} \equiv \pi^\mu \pi^\nu - \tilde{\pi}^\mu \tilde{\pi}^\nu,$$

so erhalten wir mit (25), (26), (27) und (27a) nach kurzer Rechnung eine Beziehung, die linear in  $\frac{d\delta}{d\tau}$ ,  $\frac{d\omega_\mu}{d\tau}$  und  $\frac{d\bar{\omega}_\mu}{d\tau}$  ist:

$$\begin{aligned} \frac{E}{i2} \left[ (e^{i\delta} \omega^\mu + e^{-i\delta} \bar{\omega}^\mu) \frac{\delta}{\delta\tau} (e^{i\delta} \omega_\mu - e^{-i\delta} \bar{\omega}_\mu) \right. \\ \left. - (e^{i\delta} \omega^\mu - e^{-i\delta} \bar{\omega}^\mu) \frac{\delta}{\delta\tau} (e^{i\delta} \omega_\mu + e^{-i\delta} \bar{\omega}_\mu) \right] = 0. \end{aligned} \quad (33a)$$

Wie Stellmacher gezeigt hat, kann man stets  $\omega_\mu$  und  $\bar{\omega}_\mu$  so wählen, daß

$$\frac{D}{D\tau} \omega_\mu = \frac{D}{D\tau} \bar{\omega}_\mu = 0$$

gilt. Es folgt dann aus (33a) Stellmachers Erhaltungssatz für den „Polarisationsparameter“

$$\frac{d\delta}{d\tau} = 0. \quad (34)$$

Es ist interessant zu bemerken, daß (33) auch aus dem Einsteinschen Energie-Impuls-Satz

$$\mathfrak{T}_{\mu,\nu} + t_{\mu,\nu}^* = 0$$

folgt. Dieser Satz reduziert sich wegen der Feldgleichungen (1) zunächst auf

$$t_{\mu,\nu}^* = 0. \quad (35)$$

Berechnet man mit Hilfe von (10) den Einsteinschen Pseudotensor  $t_{\mu}^{*\nu}$  für kleine positive  $z$ , so sieht man zunächst, daß der erste nicht verschwindende Term proportional  $z^2$  ist. Man findet bis einschließlich der Terme 3. Ordnung

$$t_{\mu}^{*\nu} = \frac{1}{4} \gamma^{\sigma\tau} \gamma_{\sigma\tau} p_\mu p^\nu z^2 + (\dots) z^3 + \dots \quad (36)$$

Den Term 3. Ordnung brauchen wir nicht explizit anzugeben: Es genügt zu bemerken, daß er orthogonal zu  $p_\nu$  ist. Somit erhält man aus (36)

$$t_{\mu,\nu}^{*\nu} = \frac{1}{4} (\gamma^{\sigma\tau} \gamma_{\sigma\tau} p^\nu)_{,\nu} p_\mu z^2 + \dots = 0. \quad (36a)$$

Da dies für kleine positive  $z$  gilt, folgt daraus die Beziehung (33).

Das Sprungproblem ändert sich nicht wesentlich, wenn wir statt (7b)

$$R_{\sigma\mu\nu\lambda} \neq 0 \quad (37a)$$

und dann weiter

$$R_{\sigma\mu\nu\lambda}^+ - R_{\sigma\mu\nu\lambda}^- \equiv [R_{\sigma\mu\nu\lambda}] \neq 0 \quad (37b)$$

annehmen, wobei wir selbstverständlich fordern werden, daß die Feldgleichungen (1) sowohl im  $V_4^-$  als auch im  $V_4^+$  erfüllt sind. Für kleine  $z$  ist die Metrik

$g_{\mu\nu}^+$  jetzt an Stelle von (10) gemäß (9), (9a) und (9b) gegeben durch

$$g_{\mu\nu}^+ = g_{\mu\nu}^- + \frac{1}{2} \gamma_{\mu\nu} z^2 + \frac{1}{6} \varepsilon_{\mu\nu} z^3 + \dots \quad (38)$$

Wählen wir aber in irgendeinem Punkt der Hyperfläche  $z = 0$  lokal ein geodätisches Koordinatensystem, so können wir für die Umgebung dieses Punktes unsere obigen Rechnungen ohne wesentliche Änderungen wiederholen. Denn in einem solchen Koordinatensystem gilt

$$R_{\nu\lambda\kappa}^\sigma = I_{\nu\kappa,\lambda}^\sigma - I_{\nu\lambda,\kappa}^\sigma$$

und

$$R_{\nu\lambda\kappa;\tau}^\sigma = I_{\nu\kappa,\lambda\tau}^\sigma - I_{\nu\lambda,\kappa\tau}^\sigma = R_{\nu\lambda\kappa,\tau}^\sigma,$$

so daß  $R_{\mu\nu\lambda}^\sigma$  und  $R_{\mu\nu\lambda;\tau}^\sigma$  also linearisiert sind. Demnach folgt aus der Gl. (3) bei Anwendung des Gaußschen Satzes die Beziehung (11), d. h.

$$[R_{\sigma\mu\nu\lambda}] p^\sigma = 0, \quad (39)$$

wobei  $[R_{\sigma\mu\nu\lambda}]$  durch (12) gegeben ist. (39) hat für  $p_\nu, p^\nu = 0$  wiederum die Lösung (18). Fordert man dann noch die Erfüllung der Feldgleichungen (1), so ergibt sich schließlich, daß die Vektoren  $\pi_\mu$  und  $\tilde{\pi}_\mu$  in (18) von der Form (25) und (26) sein müssen. — Ohne Einschränkung der Allgemeinheit können wir das Koordinatensystem wieder so wählen, daß sich (18) auf (18a) reduziert.

Zur Herleitung der Fortpflanzungsbedingungen benutzen wir wiederum die Gl. (3). Im gewählten lokalen geodätischen Koordinatensystem lautet diese Gleichung einfach

$$g^{\sigma\tau} R_{\sigma\mu\nu\lambda;\tau} = (I_{\nu\kappa,\lambda\sigma}^\sigma - I_{\nu\lambda,\kappa\sigma}^\sigma)_{,\sigma} = 0,$$

woraus durch Sprungbildung sofort

$$\eta^{\sigma\tau} [R_{\sigma\mu\nu\lambda;\tau}] = 0 \quad (40)$$

folgt. Unter Zugrundelegung von (40) lassen sich dann unsere früheren Rechnungen ohne weiteres wiederholen. Wir erhalten auf dieselbe Weise wie oben zunächst (32) und weiter durch Überschieben mit  $\pi^\mu \tilde{\pi}^\nu + \tilde{\pi}^\mu \pi^\nu$  bzw. mit  $\pi^\mu \pi^\nu - \tilde{\pi}^\mu \tilde{\pi}^\nu$  erneut die Erhaltungssätze (33) bzw. (34). — Die lokalen Eigenschaften und die Fortpflanzungsgesetze von Stoßwellen des Gravitationsfeldes sind also auch im allgemeinen Fall dieselben wie diejenigen von Stoßwellen im Vakuum.

## II. Gravitationsfeld und elektromagnetisches Feld

Ist außer dem Gravitations- auch ein elektromagnetisches Feld vorhanden, so gelten an Stelle der Einsteinschen Feldgleichungen (1) die kombinierten Einstein-Maxwellschen Feldgleichungen (4)

$$R_{\mu\nu} = -S_{\mu\nu}$$

und

$$F^{\mu\nu}{}_{;\nu} = 0, \quad (41)$$

mit

$$F_{\mu\nu} = A_{\nu,\mu} - A_{\mu,\nu} \quad (41a)$$



und dem Maxwellschen Spannungstensor

$$S_{\mu\nu} = F_{\mu\sigma} F_{\nu\tau} g^{\sigma\tau} - \frac{1}{4} g_{\mu\nu} F_{\kappa\sigma} F_{\lambda\tau} g^{\kappa\lambda} g^{\sigma\tau}. \quad (41b)$$

Es sollen nun sowohl das Gravitationspotential  $g_{\mu\nu}$  nebst seinen ersten Ableitungen als auch das elektromagnetische Potential  $A_\mu$  nebst seinen ersten Ableitungen überall stetig sein. Hingegen sollen sowohl die zweiten normalen Ableitungen von  $g_{\mu\nu}$  als auch die zweiten normalen Ableitungen von  $A_\mu$  auf der Fläche  $z = 0$  Sprünge aufweisen.

Wir bezeichnen das elektromagnetische Potential im  $V_4$  mit  $A_\mu$  und im  $V_4^+$  mit  $A_\mu^+$ . Analog zu (9) ist dann in einem schmalen Streifen beiderseits der Hyperfläche  $z = 0$  das Potential  $A_\mu$  durch

$$A_\mu = A_\mu^- + \varphi_\mu f(z) + \psi_\mu h(z) + \dots \quad (42)$$

gegeben, wobei  $f(z)$  und  $h(z)$  die in (9a) und (9b) definierten Funktionen sind. In (42) denken wir uns den zunächst nur für  $z \leq 0$  definierten Vektor  $A_\mu^-$  auch für kleine  $z > 0$  dreimal stetig differenzierbar fortgesetzt. Ferner können wir auch  $\varphi_\mu$  und  $\psi_\mu$  als im ganzen betrachteten Gebiet dreimal stetig differenzierbar annehmen. Dann sind durch den Ansatz (42) alle Sprünge von  $A_\mu$  bis einschließlich der Sprünge 3. Ordnung auf die Sprungfunktionen  $f(z)$  und  $h(z)$  zurückgeführt.

Für das Potential  $A_\mu^+$  erhalten wir aus (42) und (9a, b)

$$A_\mu^+ = A_\mu^- + \frac{1}{2} \varphi_\mu z^2 + \frac{1}{6} \psi_\mu z^3 + \dots \quad (z > 0). \quad (42a)$$

Aus (41a) und (42a) folgt für kleine  $z > 0$

$$F_{\mu\nu}^+ = F_{\mu\nu}^- + (\varphi_\nu p_\mu - p_\nu \varphi_\mu) z + \frac{1}{2} (\varphi_{\nu,\mu} - \varphi_{\mu,\nu} + \psi_\nu p_\mu - \psi_\mu p_\nu) z^2 + \dots \quad (42b)$$

Indem wir (42b) in (41b) einsetzen, erhalten wir bis einschließlich der in  $z$  linearen Terme:

$$S_{\mu\nu}^+ = S_{\mu\nu}^- + F_{\mu\sigma}^- (p_\nu q^\sigma - q_\nu p^\sigma) z + F_{\nu\sigma}^- (p_\mu q^\sigma - q_\mu p^\sigma) z - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} F_{\sigma\tau}^- (q^\tau p^\sigma - q^\sigma p^\tau) z + \dots \quad (43)$$

In einem lokalen geodätischen Koordinatensystem folgt durch Sprungbildung von (41)

$$[F^{\mu\nu},_{;r}] = [F^{\mu\nu},_r] = 0.$$

Dies liefert mit (42b) unmittelbar

$$\varphi_\nu p^\nu p_\mu - \varphi_\mu p_\nu p^\nu = 0. \quad (44)$$

(44) besitzt zunächst die triviale Lösung  $\varphi_\nu = a p_\nu$ , die durch eine Eichtransformation eliminiert werden kann<sup>12)</sup>. Wenn aber  $z = 0$  eine Nullfläche ist und somit  $p_\nu$  (15) erfüllt, reduzieren sich die Gln. (44) auf die eine Gleichung

$$\varphi_\nu p^\nu = 0. \quad (44a)$$

Daher enthält in diesem Fall  $\varphi_\nu$  außer der in der trivialen Lösung  $a p_\nu$  enthaltenen Größe  $a$  noch zwei weitere voneinander unabhängige Größen. Wir werden in der Fortsetzung stets Sprünge an einer Nullfläche betrachten.

Bei Gültigkeit der Feldgleichung (4) gilt statt (3) die Gl. (5). Wir integrieren diese Gleichung — wie oben zu Formel (11) ausgeführt — über einen unendlich flachen Zylinder um die Fläche  $z = 0$ . Da wir ein geodätisches

<sup>12)</sup> Siehe Stellmacher l. c.

Koordinatensystem verwenden, verschwinden die Terme mit Faktoren  $\Gamma_{\pi q}^r$ , und es bleibt

$$[R_{\sigma\mu\nu\lambda}]p^\sigma = [S_{\mu\nu}]p_\lambda - [S_{\mu\lambda}]p_\nu. \quad (45)$$

Nach (43) verschwindet aber der Sprung von  $S_{\mu\nu}$ :

$$[S_{\mu\nu}] = 0. \quad (46)$$

Es bleibt also

$$[R_{\sigma\mu\nu\lambda}]p^\sigma = 0, \quad (47)$$

was mit der Beziehung (11) identisch ist. Ferner ergibt sich aus (4) und (46)

$$[R_{\sigma\mu\nu\lambda}]\eta^{\sigma\lambda} = 0, \quad (48)$$

was mit (22) übereinstimmt. Daraus folgt, daß die lokalen Eigenschaften der Stoßwellen des Gravitationsfeldes weiterhin durch (18), (25) und (26) gegeben sind, wobei wir (18) wieder ohne weiteres durch (18a) ersetzen können.

Im gewählten geodätischen Koordinatensystem bilden wir nun die der Gl. (5) entsprechende Sprungrelation. Unter Beachtung von (43) finden wir

$$\begin{aligned} [R_{\mu\nu\lambda;\sigma}] &= F_{\mu\sigma}p^\sigma\varphi_\nu p_\lambda + F_{\nu\sigma}p^\sigma\varphi_\mu p_\lambda \\ &\quad + \frac{1}{2}\eta_{\mu\nu}F_{\sigma\tau}(\varphi^\sigma p^\sigma - p^\sigma\varphi^\sigma)p_\lambda + \dots \end{aligned} \quad (49)$$

Hierbei stehen die Punkte wiederum für mehrere Terme, die proportional  $p_\sigma$  oder  $p_\tau$  sind, und  $F_{\mu\nu}$  bedeutet das elektromagnetische Feld auf der Fläche  $z = 0$ . Für die linke Seite von (49) gilt der in (32) gegebene Ausdruck.

(49) liefert die Differentialgleichungen für  $E$  und  $\delta$ , d. h. die Fortpflanzungsgleichungen für Stoßwellen des Gravitationsfeldes, wenn im betrachteten Bereich die  $\varphi_\nu$  gegeben sind. Um diese zu erhalten genügt es — wie im Fall des reinen Gravitationsfeldes —, auch hier die Gl. (49) mit  $\pi^\mu\tilde{\pi}^\nu + \pi^\nu\tilde{\pi}^\mu$  bzw. mit  $\pi^\mu\pi^\nu - \tilde{\pi}^\mu\tilde{\pi}^\nu$  zu überschieben. Nach kurzer Rechnung ergibt ersteres

$$\frac{1}{2}(E p^\mu)_{,0} = 2\gamma^{\mu\nu}F_{\nu\tau}p^\tau\varphi_\mu, \quad (50)$$

wobei  $E$  wieder die Bedeutung (28) hat. Das Überschieben mit  $(\pi^\mu\pi^\nu - \tilde{\pi}^\mu\tilde{\pi}^\nu)$  liefert hingegen

$$-2E\frac{d\delta}{d\tau} = 2(\pi^\mu\pi^\nu - \tilde{\pi}^\mu\tilde{\pi}^\nu)\varphi_\mu F_{\nu\tau}p^\tau. \quad (51)$$

(50) und (51) sind die Fortpflanzungsgesetze für die Sprünge  $\gamma_\mu$  des Gravitationsfeldes. Diese Fortpflanzungsgesetze resultieren also auch bei der Existenz eines elektromagnetischen Feldes aus der einmal kontrahierten Bianchi-Identität, welche in diesem Fall die Form (5) hat.

Es bleibt noch die Bestimmung der Fortpflanzungsgesetze für  $\varphi_\nu$ . Zu ihrer Herleitung muß man von den Maxwell'schen Feldgleichungen selbst ausgehen. Stellmacher erhält diese Fortpflanzungsgesetze durch Bildung von Sprungrelationen 3. Ordnung. Wir wollen hier noch zeigen, daß man diese Bedingungen wesentlich einfacher bekommen kann. Es genügt, daß man mit (9) und (42) in die Maxwell'schen Gln. (41) eingeht und die linke Seite dieser Gleichung einschließlich der in  $z$  linearen Terme ausrechnet. Hierbei ist es zweckmäßig, (41) auf die Form

$$\mathfrak{F}^{\mu\nu}{}_{;\nu} = \sqrt{-g}F^{\mu\nu}{}_{;\nu} = 0 \quad (52)$$

zu bringen.

Allgemein gilt:

$$\mathfrak{F}^{\mu\nu}_{, \nu} = \sqrt{-g} g^{\mu\alpha} (g^{\nu\beta} F_{\alpha\beta, \nu} - F^{\sigma\nu} g_{\alpha\sigma, \nu} - F_{\alpha\sigma} g^{\sigma\nu} g_{\sigma\nu, \beta} + \frac{1}{2} g^{\nu\beta} g_{\nu\beta, \sigma} g^{\sigma\sigma} F_{\alpha\sigma}).$$

Hieraus findet man mit Hilfe der Entwicklungen (9) und (42) und unter Beachtung von (15), (18a), (20) und (23) im gewählten geodätischen Koordinatensystem für kleine  $z > 0$ :

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}^{\mu\nu}_{, \nu} &= \mathfrak{F}^{\mu\nu-}_{, \nu} + \eta^{\mu\alpha} p_{\alpha} p^{\beta} \varphi_{\beta} \\ &+ z \eta^{\mu\alpha} \{ (p_{\alpha} \varphi^{\beta} - \varphi_{\alpha} p^{\beta})_{, \beta} + p^{\beta} (\varphi_{\beta, \alpha} - \varphi_{\alpha, \beta} + p_{\alpha} \psi_{\beta}) \\ &- F^{\beta\nu} p_{\nu} \gamma_{\alpha\beta} \} + \dots \end{aligned} \quad (53)$$

Bildet man nun die zu (52) gehörende Sprungrelation

$$[\mathfrak{F}^{\mu\nu}_{, \nu}] = 0,$$

so folgt mit (53) sofort die Beziehung (44a):

$$p^{\mu} p^{\beta} \varphi_{\beta} = 0.$$

Um die Fortpflanzungsbedingungen für das elektromagnetische Feld abzuleiten, differenzieren wir die Beziehung (53) nach  $x^i$  und gehen mit dem Resultat in die aus (52) folgende Sprungrelation

$$[\mathfrak{F}^{\mu\nu}_{, \nu}] = 0$$

ein. Wegen der vorausgesetzten dreimaligen stetigen Differenzierbarkeit von  $A_r$ ,  $\bar{g}_{\mu\nu}$ ,  $\varphi_{\nu}$  und  $\psi_{\nu}$  ergibt dies (bei Beachtung von (44a) und  $p_{\mu, \nu} = p_{\nu, \mu}$ )

$$p_{\lambda} \eta^{\mu\alpha} (p_{\alpha} \varphi^{\beta}_{, \beta} - 2 \varphi_{\alpha, \beta} p^{\beta} - \varphi_{\alpha} p^{\beta}_{, \beta} + p_{\alpha} \psi_{\beta} p^{\beta} - F^{\beta\nu} p_{\nu} \gamma_{\alpha\beta}) = 0. \quad (54)$$

(54) enthält zwei wesentliche Gleichungen<sup>13)</sup> für die Sprünge  $\varphi_{\mu}$  und ihre ersten Ableitungen. Man erhält diese Gleichungen durch Multiplikation von (54) mit den Vektoren  $\varphi_{\mu}$  und  $\tilde{\varphi}_{\mu}$ , wobei  $\tilde{\varphi}_{\mu}$  die Eigenschaften

$$\tilde{\varphi}^{\mu} \varphi_{\mu} = \tilde{\varphi}^{\mu} p_{\mu} = 0$$

besitzt. Bei diesen Multiplikationen fallen die Terme von (54), die den Faktor  $p^{\mu}$  enthalten, fort. Die beiden resultierenden Gleichungen sind Stellmachers Fortpflanzungsbedingungen für  $\varphi_{\nu}$ .

Herrn Professor Dr. A. Papapetrou danke ich herzlich für viele Anregungen und hilfreiche Diskussionen.

<sup>13)</sup> Vgl. Stellmacher l. c.

Berlin, Forschungsinstitut für Mathematik der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1958.

# Magnetische Untersuchungen an Pd-Mischkristallen mit Übergangselementen<sup>1)</sup>

Von D. Gerstenberg

Mit 18 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Es wurden Suszeptibilitätsmessungen an Pd-Mischkristallen mit den Übergangselementen Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Ta, W und Re, bei denen die 3d-, 4d- und 5d-Schale im Aufbau ist, im Temperaturbereich zwischen 90 und 1100° K vorgenommen. Die Ergebnisse werden mit Hilfe der aus der Elektronentheorie der Metalle für den Spinparamagnetismus von Pauli und Stoner entwickelten Gleichungen diskutiert.

## I. Einführung

Zur Beschreibung der physikalischen Eigenschaften der Metalle und ihrer Legierungen hat sich die von Pauli<sup>2)</sup>, Sommerfeld<sup>3)</sup> und Bloch<sup>4)</sup> entwickelte Elektronentheorie recht gut bewährt. Für den Spinparamagnetismus liefert die Theorie den folgenden Ausdruck [<sup>5)</sup>, Seite 476]:

$$\chi_p = 2 \mu_0^2 N(E_0) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (k T)^2 \left[ \frac{1}{N} \frac{d^2 N}{dE^2} - \left( \frac{1}{N} \frac{dN}{dE} \right)^2 \right]_{E_0} + \dots \right\} \quad (1)$$

Dabei ist  $\chi_p$  der paramagnetische Suszeptibilitätsanteil,  $\mu_0$  das Bohrsche Magneton,  $N(E)$  die Zustandsdichte und  $E_0$  die Energie der energiereichsten Elektronen bei 0° K, die sogenannte Fermigrenzenergie. Die in dieser Formel und im folgenden benutzten Größen  $\chi_p$  und  $N(E)$  beziehen sich immer auf ein Mol, sofern nichts anderes angegeben wird.

Aus der auf  $T = 0^\circ$  K extrapolierten Suszeptibilität kann man  $N(E_0)$  ermitteln, während man aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität Aufschluß über die  $N(E)$ -Abhängigkeit in der Umgebung der Stelle  $E_0$  erhält. Experimentellen Aufschluß über die äußeren Energiebänder können auch Messungen der spezifischen Wärme bei tiefsten Temperaturen geben, da der von den Metallelektronen herrührende zur Temperatur proportionale Anteil der spezifischen Wärme linear von der Zustandsdichte bei der Fermigrenzenergie abhängt.

<sup>1)</sup> Marburger Dissertation (D 4); Mitteilung VIII im Rahmen der Untersuchungen „Zum Dia- und Paramagnetismus in metallischen Mischkristallreihen“ (letzte Mitteilung: E. Vogt u. H. Friedewold, Ann. Physik (6) 17, 281 (1956)).

<sup>2)</sup> W. Pauli, Z. Physik 41, 81 (1927).

<sup>3)</sup> A. Sommerfeld, Z. Physik 47, 1 (1928).

<sup>4)</sup> F. Bloch, Z. Physik 52, 555 (1928).

<sup>5)</sup> A. Sommerfeld u. H. Bethe, Hdb. d. Physik Bd. 24, 2, Berlin 1933.

Die Übereinstimmung der nach den beiden voneinander unabhängigen Methoden erhaltenen  $N(E_0)$ -Werte ist für die Nichtübergangselemente recht befriedigend, während bei den Übergangsmetallen, die aus Suszeptibilitätsmessungen sich ergebenden  $N(E_0)$ -Werte etwa dreimal so groß wie die aus Messungen der spezifischen Wärme erhaltenen sind. Diese Diskrepanz ist nach Mott<sup>6)</sup> auf Wechselwirkungskräfte — ähnlich denen, die für den Ferromagnetismus verantwortlich sind — zurückzuführen. Diese Wechselwirkungskräfte bewirken eine Erhöhung des Spinparamagnetismus über den nach Gl. (1) für  $N(E_0)$  zu erwartenden Betrag hinaus. Stoner<sup>7)</sup> trägt der Wechselwirkung — analog wie Weiss in seiner Theorie des Ferromagnetismus — durch ein temperaturunabhängiges, der Magnetisierung proportionales Molekularfeld Rechnung. Ist  $\chi_p$  die ohne,  $\chi'_p$  die mit Berücksichtigung der durch diesen Ansatz eingeführten Wechselwirkung sich ergebende Suszeptibilität, so besteht die folgende Beziehung:

$$\frac{1}{\chi'_p} = \frac{1}{\chi_p} + K, \quad (2)$$

worin  $K$  temperaturunabhängig ist und die Wechselwirkung enthält. Diese Gleichung ist zunächst noch unabhängig von der speziellen Form und der Besetzung des Energiebandes. Für den Fall positiver Austauschwechselwirkung ( $K > 0$ ) tritt ebenso wie in der Weiss'schen Theorie eine Parallelverschiebung der  $(\frac{1}{\chi_p}, T)$ -Kurven zur  $T$ -Achse auf. Abb. 1 veranschaulicht den Einfluß

einer positiven Wechselwirkung in der Weiss'schen und der Stoner'schen Theorie. Wesentlich ist, daß bei positiver Wechselwirkung im Gegensatz zur Weiss'schen Theorie nach Stoner kein Ferromagnetismus aufzutreten braucht. Er tritt erst auf, wenn die Wechselwirkung einen bestimmten Betrag überschreitet, der von der betreffenden Bandform und der Bandbesetzung abhängig ist.

Der erste Summand in Gl. (2),  $\frac{1}{\chi_p}$ , der unter der Voraussetzung einer temperaturunabhängigen Wechselwirkung die Temperaturabhängigkeit von  $\frac{1}{\chi_p}$  allein enthält, ist von der speziellen Form des Energiebandes abhängig. Ist die Eigenwertdichte vom unteren Bandrand an bis über die Fermigrenzenergie proportional zu  $\sqrt{E - E_1}$ , so erhält man nach Stoner

$$\frac{1}{\chi'_p} = \frac{R \cdot \Theta_F}{N_L \mu_0^2 q} \left\{ \frac{T}{\Theta_F} f\left(\frac{T}{\Theta_F}\right) - \frac{\Theta'}{\Theta_F} \right\}. \quad (3)$$

<sup>6)</sup> N. F. Mott, Proc. phys. Soc. **47**, 571 (1935).

<sup>7)</sup> E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. London (A) **154**, 656 (1936).

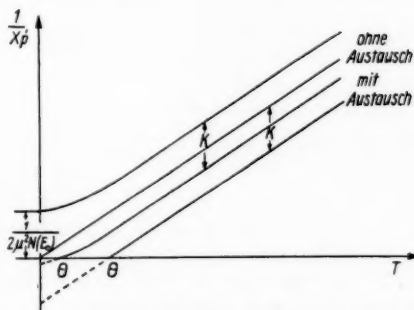


Abb. 1. Reziproke Suszeptibilität in der Weiss'schen und der Stoner'schen Theorie

Dabei sind  $\Theta_F$  eine charakteristische Fermi-Dirac-Temperatur,  $R$  die Gaskonstante,  $N_L$  die Loschmidtsche Zahl und  $q$  die Anzahl der Elektronen pro Atom in dem betrachteten Energieband. Die Funktion  $f\left(\frac{T}{\Theta_F}\right)$  ist durch Fermi-Dirac-Funktionen darstellbar, die über einen großen Bereich tabelliert sind<sup>9)</sup>. Die beiden Summanden der rechten Seite von Gl. (3) entsprechen  $\frac{1}{\chi_s}$  und  $K$  von Gl. (2). Dabei gibt der Parameter  $\Theta'$  Auskunft über die Größe der Austauschwechselwirkung. Nach Stoner erhält man für  $\frac{1}{\chi_s}$  (und auch für die auf die Elektronen entfallende spezifische Wärme) denselben Wert, gleichgültig, ob man mit den Elektronen in der üblichen Weise oder mit den vorhandenen Lücken und der Energiedifferenz zum oberen statt zum unteren Bandrand rechnet. Im folgenden soll  $q$  immer die Zahl der Lücken und  $\varepsilon_0 = E_2 - E_0 = k\Theta_F$  die Energiedifferenz zwischen der Energie am oberen Bandrand  $E_2$  und der Fermigrenzenergie  $E_0$  bedeuten. Die Anwendbarkeit der Gl. (3) für  $\frac{1}{\chi_s}$  ist immer dann gerechtfertigt, wenn die Eigenwertdichte vom oberen oder unteren Bandrand bis etwas über bzw. unter die Fermigrenzenergie proportional  $\sqrt{E - E_1}$  bzw.  $\sqrt{E_2 - E}$  angesehen werden kann.

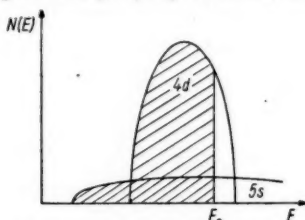


Abb. 2. Parabolisches 4d- und 5s-Band beim Pd

Dieser Ansatz hat sich für Ni und seine Legierungen<sup>9)</sup> sowie für Pd<sup>10)</sup> recht gut bewährt, da sich bei beiden im metallischen Zustand ein weites 4s- bzw. 5s-Band und ein relativ schmales, hohes 3d- bzw. 4d-Band überdecken und die Fermigrenze wegen der geringen Lückenzahl nahe dem oberen Bandrand verläuft. In Abb. 2 ist die Form und gegenseitige Lage der beiden äußeren Bänder des Pd mit gemeinsamer Fermigrenzenergie in einer ersten Näherung dargestellt.

Für das Palladium ergibt sich insbesondere aus magnetischen Messungen an seinen Legierungen mit Kupfer, Silber<sup>11)</sup> und Gold<sup>12)</sup>, sowie an mit Wasserstoff beladenem Palladium<sup>13)</sup>, daß die Zahl der Lücken im 4d-Band etwa 0,6 pro Atom beträgt und daß diese Lücken durch die äußeren s-Elektronen der zugesetzten Edelmetalle bzw. des Wasserstoffatoms aufgefüllt werden, was bei etwa 60 At.-% des zugesetzten Metalles erreicht ist. Bei Legierungen von Palladium mit Aluminium, Gallium, Zinn und Blei zeigte sich<sup>13)</sup>, daß neben den äußeren s-Elektronen auch sämtliche äußeren p-Elektronen von den Zusatzmetallen zur Auffüllung der 0,6 4d-Lücken pro Palladiumatom abgegeben werden.

<sup>9)</sup> J. McDougall u. E. C. Stoner, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **237**, 67 (1937).

<sup>10)</sup> E. P. Wohlfarth, Proc. Roy. Soc. London (A) **195**, 434 (1949).

<sup>11)</sup> E. P. Wohlfarth, Proc. Leeds Phil. Soc. **5,2**, 89 (1949).

<sup>12)</sup> B. Svensson, Ann. Physik (5) **14**, 699 (1932).

<sup>13)</sup> E. Vogt, Ann. Physik (5) **14**, 1 (1932).

<sup>14)</sup> J. Wucher, Ann. Phys. (6) **7**, 317 (1952).

hoher  
metall  
die 3.  
gnetis  
recht  
Misch  
seite

Di  
Degu  
0,5 cm  
schen  
stäben  
uns v  
als Re  
durch

Die  
bekan  
Hanau  
war, g  
gierun  
ergab  
dem I  
aufges

Die  
im An  
Meßan  
angege  
einer

Prober  
Die M  
tiegel.

tiegel  
und K  
hängig

wurde  
magne  
förmig

Forsch  
entferr  
schließ

<sup>14)</sup>  
Metals,  
<sup>15)</sup>  
<sup>16)</sup>  
<sup>17)</sup>

Es erschien nun aufschlußreich, Suszeptibilitätsmessungen bei tiefen und hohen Temperaturen an verdünnten Palladiummischkristallen mit Übergangsmetallen der ersten, zweiten und dritten Übergangsmetallreihe, bei denen die 3-, 4- bzw. 5d-Schale aufgebaut wird, durchzuführen, da über das magnetische Verhalten von Pd-Legierungen mit Übergangselementen bisher noch recht wenig bekannt war. Insbesondere interessierte auch, wie weit Pd-Mischkristalle mit den Metallen Eisen, Kobalt und Nickel auf der Palladiumseite Ferromagnetismus zeigen.

## II. Experimentelles

Die untersuchten Legierungen wurden (bis auf die Reihe Pd—Cr) von dem Degussa-Metall-Laboratorium in Hanau geschmolzen und zu Zylindern mit 0,5 cm Durchmesser und 0,5 cm Länge geformt; nur die für die ferromagnetischen Untersuchungen bestimmten Proben wurden zu 2 cm langen Achtkantstäben (Durchmesser etwa 0,5 cm) gewalzt. Die Pd—Cr-Legierungen wurden uns vom Forschungs- und Probieramt für Edelmetalle in Schwäbisch-Gmünd als Reguli zur Verfügung gestellt, aus denen zur Messung geeignete Proben durch Zersägen hergestellt wurden.

Die Löslichkeit von Übergangsmetallen in Palladium sind nur zum Teil bekannt (Literatur hierzu s.<sup>14</sup>). Deshalb wurden die bei der Firma Degussa, Hanau, geschmolzenen Legierungen, deren Zustandsdiagramm nicht bekannt war, geprüft, um festzustellen, ob es sich bei den von uns zu messenden Legierungen um Pd-Mischkristalle handelt. Auch bei den magnetischen Messungen ergab sich, daß die gemessenen Pd-Legierungen Pd-Mischkristalle sind. Von dem Legierungssystem Pd—Cr war das Zustandsdiagramm erst kürzlich neu aufgestellt worden<sup>15</sup>.

Die magnetischen Messungen erfolgten in einer magnetischen Waage, die im Anschluß an eine von Reißwenger und Wachtel<sup>13</sup>) beschriebene Meßanordnung entwickelt wurde mit einer Polschuhform, die von Fereday<sup>17</sup>) angegeben und experimentell geprüft worden war. Durch wahlweise Benutzung einer Kühlvorrichtung bzw. eines Ofens konnte die Suszeptibilität aller Proben im Temperaturbereich zwischen 90 und 1100° K bestimmt werden. Die Messungen unterhalb von Zimmertemperatur erfolgten in einem Quarztiegel. Bei den Messungen oberhalb von Zimmertemperatur wurde ein Kupfertiegel verwendet. Vor den Messungen mit Probe war der Effekt von Quarz- und Kupfertiegel sowohl in Abhängigkeit von der Feldstärke als auch in Abhängigkeit von der Temperatur gründlich untersucht worden, außerdem wurde dieser Leereffekt vor jeder Messung noch einmal überprüft. Um ferromagnetische Verunreinigungen, die durch die Bearbeitung der zylinderförmigen Proben von der Degussa bzw. durch das Zersägen der Reguli vom Forschungs- und Probieramt an der Oberfläche haftengeblieben waren, zu entfernen, wurden die Proben in verdünnter Salzsäure abgeätzt und anschließend bei Zimmertemperatur bei sechs verschiedenen Feldstärken ge-

<sup>14</sup>) J. L. Haughton u. A. Prince, The Constitutional Diagrams of Alloys, Inst. of Metals, Monograph a. Report Series, Bd. 2.

<sup>15</sup>) E. Raub u. W. Mahler, Z. Metallkde. **45**, 649 (1954).

<sup>16</sup>) H. Reißwenger u. E. Wachtel, Z. Metallkde. **46**, 504 (1955).

<sup>17</sup>) R. A. Fereday, Proc. Roy. Soc. London **42**, 251 (1929/30).



messen. Nach dem Abätzen wurden jedoch keine ferromagnetischen Verunreinigungen mehr festgestellt. Vor der eigentlichen Messung wurden die Proben eine Stunde bei 600° C im Hochvakuum getempert, um sie zu entgasen und um durch die Bearbeitung entstandene Spannungen zu beseitigen. Sämtliche Proben sind bei der Temperatur der flüssigen Luft und bei Temperaturen von Zimmertemperatur an aufwärts bei jeweils drei Feldstärken gemessen, um Meßfehler nach Möglichkeit auszuschalten. Bei Temperaturen zwischen 90 und 285° K wurde die Suszeptibilität jeweils bei einer Feldstärke bestimmt, da von 90° K an bei langsamer Erwärmung gemessen werden muß.

Die Messung der ferromagnetischen Proben wurde an einer ballistischen Anordnung durchgeführt.

### III. Meßergebnisse und Diskussion

#### A. Sehr verdünnte Pd-Mischkristalle mit Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ta, W und Re

In Abb. 3 sind die für die Pd-Legierungen mit 1 und 3 At.-% Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ta, W und Re gefundenen Atomsuszeptibilitäten bei Raum-

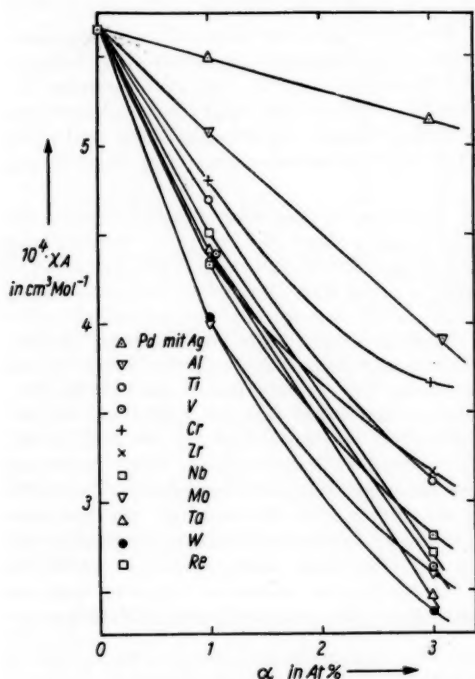


Abb. 3. Atomsuszeptibilität von Pd-Mischkristallen mit Übergangselementen in Abhängigkeit von der Atomkonzentration

temperatur in Abhängigkeit von der Atomkonzentration  $\alpha$  aufgetragen. Zum Vergleich sind die an Pd-Legierungen mit Ag<sup>11)</sup> und Al<sup>12)</sup> bei den entsprechenden Konzentrationen gemessenen Atomsuszeptibilitäten  $\chi_A$  hinzugenommen. Dabei zeigt sich, daß die zugesetzten Übergangselemente eine stärkere Erniedrigung der Suszeptibilität des reinen Pd bewirken als Ag und Al. Da andererseits die Übergangselemente mehr *d*- und *s*-Elektronen als Ag und Al *s*- bzw. *p*- und *s*-Elektronen in ihren äußeren Schalen besitzen, wurde in Abb. 4 die Atomsuszeptibilität in Abhängigkeit von  $\alpha \cdot Z_e$  aufgetragen. Dabei ist  $Z_e$  die Zahl der Elektronen in äußeren, un abgeschlossenen hier bei den Übergangselementen ( $n-1$ ) *d*- und *ns*-Schalen. Sämtliche Suszeptibilitäten wurden für den Diamagnetismus

des Pd korrigiert, wobei nach Kronquist<sup>18)</sup> der Diamagnetismus des Pd-Ions zu  $\chi_{\text{Dia}} = -22,4 \cdot 10^{-6}$  angenommen wurde. Der Diamagnetismus der Zusatzmetalle soll wegen ihrer geringen Konzentration hier nicht berücksichtigt werden. Außerdem sind die kürzlich von Bates und Leach<sup>19)</sup> an Pd-U-Legierungen und von Wucher<sup>20)</sup> an Pd-Re-Legierungen gefundenen Suszeptibilitäten in entsprechender Weise mit eingetragen. Bis auf die Meßpunkte von den Pd-Re- und den Pd-Cr-Legierungen liegen alle Punkte recht gut auf einer Kurve. Nimmt man an, daß Cr von seinen 6 3d- und 4s-Elektronen nur 3 und Re statt alle 7 nur 5 von seinen 5d- und 6s-Elektronen zur Auffüllung der 0,6 4d-Lücken pro Pd-Atom abgibt, so liegen auch deren Suszeptibilitäten auf der Kurve für die Pd-Ag-Legierungen<sup>11)</sup>. Es scheint also, daß bei kleinen Konzentrationen Ti,

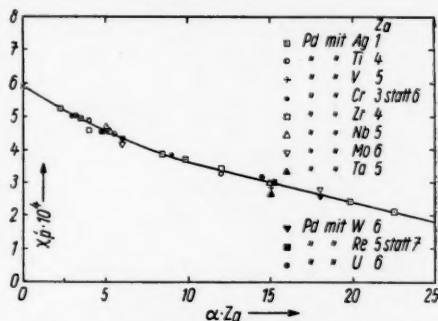


Abb. 4. Atomsuszeptibilität von Pd-Mischkristallen mit Übergangselementen in Abhängigkeit von  $\alpha \cdot Z_a$

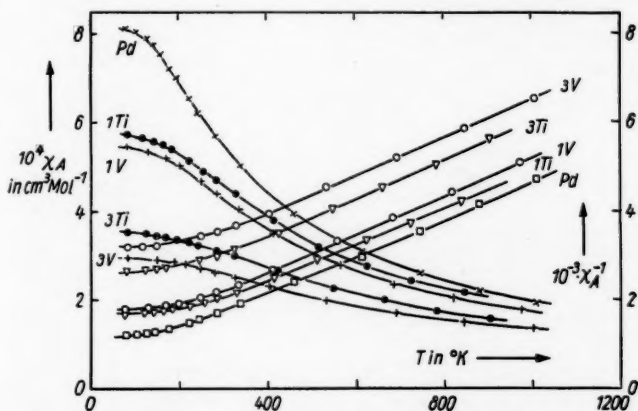


Abb. 5a. Atomsuszeptibilität und reziproke Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für Pd und Pd-Mischkristalle mit 1 und 3 At.-% Ti und V

V, Zr, Nb, Mo, Ta und W sämtliche *d*-Elektronen zur Auffüllung des 4*d*-Bandes an das Pd abgeben. Durch jedes Fremdatom werden offenbar  $Z_a$

<sup>18)</sup> E. Kronquist, Ark. Fys. **10**, 49 (1955).

<sup>19)</sup> L. F. Bates u. S. L. Leach, Proc. physic. Soc. (B) **69**, 997 (1956).

<sup>20)</sup> J. Wucher u. N. Perakins, C. R. Acad. Sci. Paris **235**, 419 (1952).

Lücken im  $d$ -Band zum Verschwinden gebracht. Nur bei Cr und Re ist der Elektronenübergang nicht vollständig.

Die Abb. 5a bis 5c zeigen die Temperaturabhängigkeit der Atomsuszeptibilität des reinen Pd und der sehr verdünnten Pd-Mischkristalle. Aus der

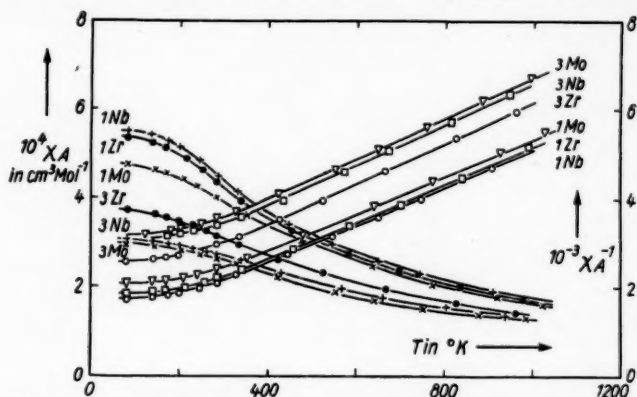


Abb. 5b.  $\chi_A$  und  $\chi_A^{-1}$  in Abhängigkeit von der Temperatur für Pd-Mischkristalle mit 1 und 3 At.-% Nb, Zr und Mo

ebenfalls in den Abbildungen aufgetragenen reziproken Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur erkennt man, daß der Zusatz von Übergangsmetallen, wie dies auch für Pd-Ag-Legierungen<sup>18)</sup> gefunden wurde,

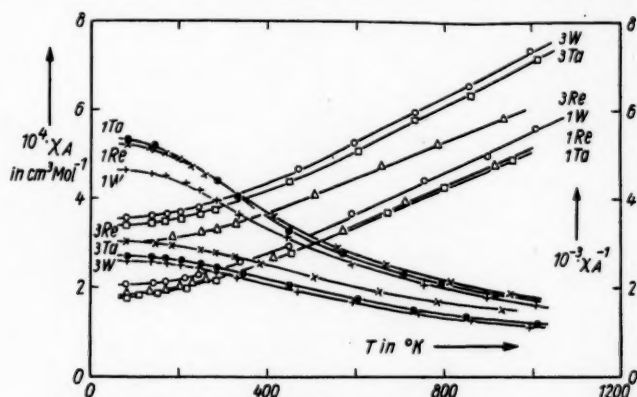


Abb. 5c.  $\chi_A$  und  $\chi_A^{-1}$  in Abhängigkeit von der Temperatur für Pd mit 1 und 3 At.-% Ta, W und Re

im wesentlichen eine Parallelverschiebung der Kurve des reinen Pd bewirkt. Außerdem zeigen die Kurven für die reziproke Suszeptibilität den von der Stonerschen Theorie angegebenen Verlauf. Im Anschluß an Kronquist<sup>18)</sup>,

der mit Hilfe von bei mittleren und höheren Temperaturen an Pd-Ag-Legierungen gemessenen Suszeptibilitätskurven die Parameter  $q$ ,  $\Theta_F$  und  $\Theta'$  der Stonerschen Theorie in Abhängigkeit von der Atomkonzentration des zugesetzten Ag bestimmt hatte, wurde auch für die Messungen an den vor-

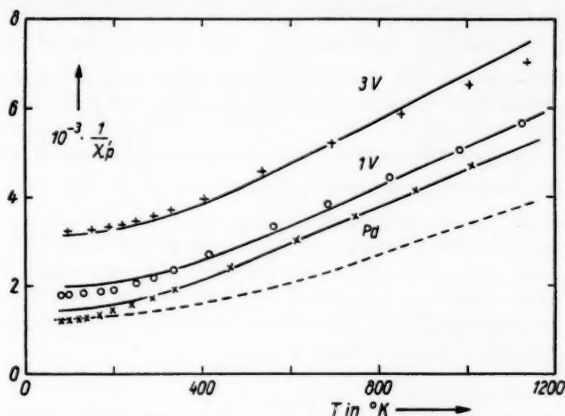


Abb. 6.  $\chi_p^{-1}$  in Abhängigkeit von der Temperatur für Pd und Pd mit 1 und 3 At. %V; ——— berechnete Kurven. ——— nach Wohlfarth berechnete Kurve für Pd

liegenden Legierungen durch entsprechende Wahl der Parameter der Stonerschen Gleichung versucht, die experimentellen  $(\frac{1}{\chi_p}, T)$ -Kurven mit berechneten Werten zu belegen. Dabei wurde von den von Kronquist für das reine Pd gefundenen Werten für  $q$ ,  $\Theta_F$  und  $\Theta'$  ausgegangen.

Die Rechnungen ergaben, daß sich für sämtliche  $(\frac{1}{\chi_p}, T)$ -Kurven insbesondere bei mittleren und höheren Temperaturen eine recht gute Übereinstimmung zwischen den gerechneten und den experimentellen Kurven erzielen ließ, wie in Abb. 6 gezeigt wird. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist bei den übrigen Legierungen in ähnlicher Weise erfüllt. Die Zahl der Lücken nimmt bei steigender Konzentration der zugesetzten Übergangsmetalle von  $q = 0,57$  bei reinem Pd etwa linear auf Null bei

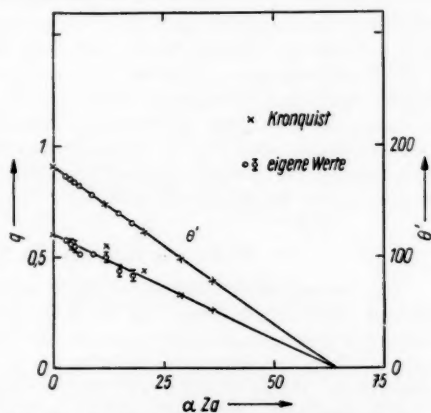


Abb. 7. Lückenzahl  $q$  und Wechselwirkungsparameter  $\Theta'$  in Abhängigkeit von  $\alpha \cdot Z_a$

$\alpha \cdot Z_a = 64$  ab (Abb. 7). Das gleiche ergibt sich für den Parameter  $\Theta'$ , der ein Maß für die Wechselwirkung zwischen den Elektronen ist. Außerdem zeigt sich eine recht befriedigende Übereinstimmung zwischen den von Kronquist an Pd-Ag-Legierungen und den hier an Pd-Legierungen mit Übergangsmetallen gefundenen Parametern. Da eine Änderung der  $\Theta'$ -Werte um  $\pm 5^\circ$  die berechneten  $\left(\frac{1}{\chi_p}, T\right)$ -Kurven nur unwesentlich beeinflusst, wurden die  $\Theta'$ -Werte ebenso wie von Kronquist so gewählt, daß sie genau auf einer linear abfallenden Kurve liegen. Es muß allerdings hier schon darauf hingewiesen werden, daß zwischen den von Kronquist und den von Wohlfarth<sup>10)</sup> für das reine Pd aus den Experimenten ermittelten Werten für  $\Theta'$ ,  $\Theta_F$  und  $\frac{\Theta'}{\Theta_F}$  erhebliche Unterschiede auftreten (Tab. 1). Das könnte daran liegen, daß Wohlfarth für seine Rechnung neben den Messungen der spezifischen Wärme nur ältere magnetische Messungen an Pd bis zu 700° K berücksichtigt, da noch wenig Messungen der Suszeptibilität des reinen Palladiums bei hohen Temperaturen vorlagen. Inzwischen ist die Suszeptibilität bei hohen Temperaturen mehrfach<sup>13) 18) 21)</sup> gemessen worden, und es besteht hinsichtlich der Ergebnisse gute Übereinstimmung.

Tabelle 1

Metall	$\Theta_F$ [°]	$\Theta'$ [°]	$\frac{\Theta'}{\Theta_F}$	$q$	Autor
Pd	700	181	0,259	0,606	Kronquist
Pd	2100	1200	0,57	0,60	Wohlfarth
Pd	700	181	0,259	0,57	aus eigenen Messungen

Wenn man die Meßkurve im gesamten Temperaturbereich mit der aus der Stonerschen Gleichung — unter Berücksichtigung der von Wohlfarth ermittelten Parameter  $\Theta'$  und  $\Theta_F$  — berechneten Kurve vergleicht, so ergeben sich bei höheren Temperaturen erhebliche Abweichungen zwischen der experimentell gefundenen und der berechneten Kurve, wie man aus Abb. 6 entnehmen kann. Auf die Unterschiede zwischen den von Wohlfarth einerseits und Kronquist und hier andererseits berechneten Parameterwerten soll am Schluß des nächsten Abschnitts noch etwas ausführlicher eingegangen werden. Die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Theta_F$ , die aus Tab. 4 hervorgeht, soll ebenfalls erst im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

#### B. Pd-Mischkristalle mit Mn, Fe, Co und Ni

Die Suszeptibilität der Legierungen wurde im Temperaturbereich zwischen 90 und 1100° K gemessen. In den Abb. 8a bis 8d sind die Atomsuszeptibilitäten der gemessenen Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich ist in Abb. 8a die  $(\chi_A, T)$ -Kurve für das reine Pd hinzugenommen. Dabei erkennt man, daß die zugesetzten Metalle Mn, Fe, Co und Ni eine zum Teil erhebliche Erhöhung der Suszeptibilität des reinen Pd bewirken,

<sup>21)</sup> E. Wachtel, Diplomarbeit, Stuttgart 1954.

die sich besonders stark bei tiefen Temperaturen ausprägt. In den Abb. 8a bis 8d ist außerdem noch die reziproke Atomsuszeptibilität für die unter-

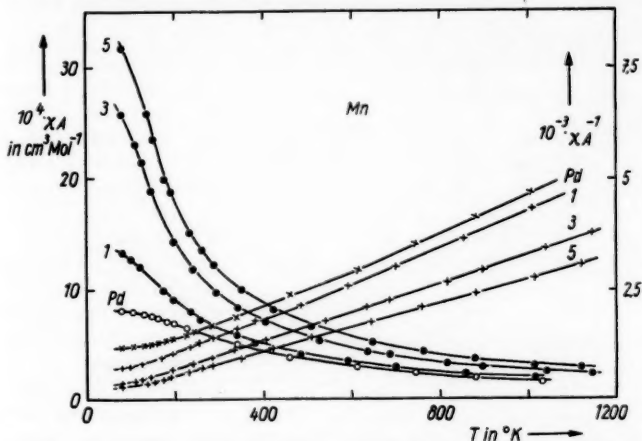


Abb. 8a. Atomsuszeptibilität und reziproke Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für Pd und Pd-Mischkristalle mit 1, 3 und 5 At.-% Mn

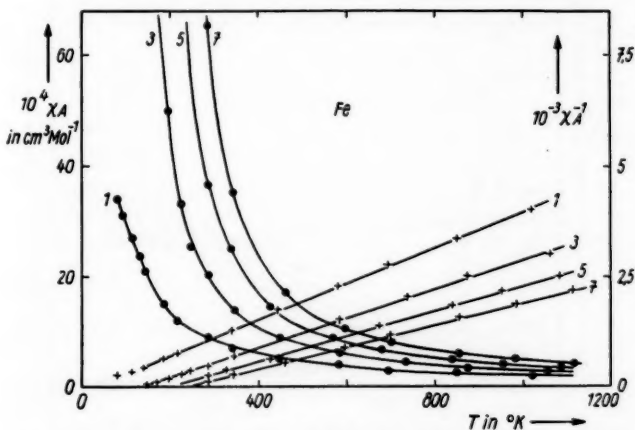


Abb. 8b. Atomsuszeptibilität und reziproke Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für Pd-Mischkristalle mit 1, 3, 5 und 7 At.-% Fe

suchten Legierungen aufgetragen, aus denen man entnehmen kann, daß die zugesetzten Metalle mit einem eigenen Moment in das Pd-Gitter eintreten. Aus dem Verlauf der Kurve für die aus dem geradlinigen Teil der  $\left(\frac{1}{\chi_A}, T\right)$ -

Kurve durch Extrapolation gewonnenen paramagnetischen Curiepunkte  $\Theta_p$ , die in Abb. 9 zu sehen sind, geht hervor, daß schon bei sehr geringen Konzentrationen von Fe, Co und Ni Ferromagnetismus zu erwarten ist.

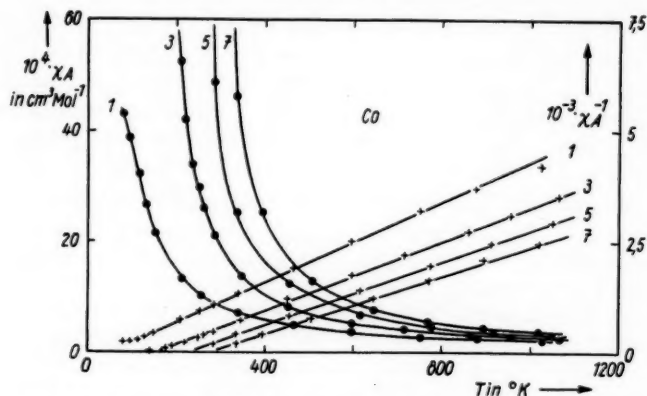


Abb. 8c. Atomsuszeptibilität und reziproke Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für Pd-Mischkristalle mit 1, 3, 5 und 7 At.-% Co

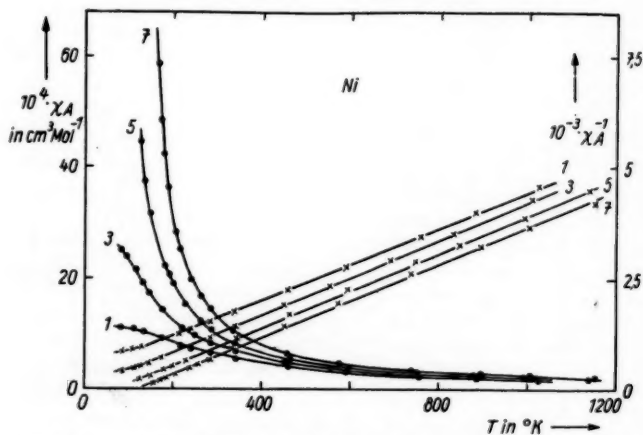


Abb. 8d. Atomsuszeptibilität und reziproke Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für Pd-Mischkristalle mit 1, 3, 5 und 7 At.-% Ni

Es soll nun zunächst geprüft werden, wie weit die durch den Fremdmetallzusatz zum reinen Pd bewirkte Zusatzsuszeptibilität einem Curie-Weiss'schen Gesetz  $\chi_Z = C/(T - \Theta_Z)$  gehorcht. Dabei wird angenommen, daß sich die Suszeptibilitäten des reinen Pd und der zugesetzten Metalle additiv ver-



halten nach der Beziehung:

$$\chi'_p = \frac{\alpha}{100} \chi_z + \frac{100 - \alpha}{100} \chi_{Pd}. \quad (4)$$

In Abb. 10 sind die Kehrwerte der so bestimmten Zusatzsuszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Temperatur für die Pd-Mischkristalle mit Mn, Fe und Co aufgetragen. Für die Legierungen mit Ni und mit 1 At.-% Mn wurde die Auswertung nicht durchgeführt, da sich die Suszeptibilitäten dieser Legierungen von der Suszeptibilität des reinen Pd bei höheren Temperaturen nur wenig unterscheiden, und die Auswertung für die Zusatzsuszeptibilität  $\chi_z$  somit zu unsicher wird. Von Raumtemperatur zu höheren Temperaturen gehorchensämtliche Zusatzsuszeptibilitäten zu-

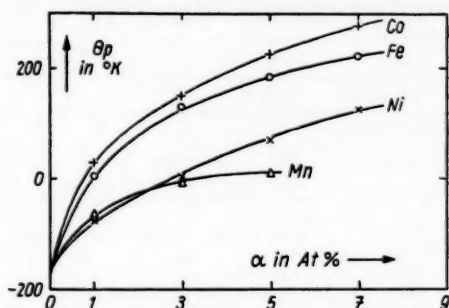


Abb. 9. Paramagnetische Curiepunkte von Pd-Mischkristallen mit Mn, Fe, Co und Ni in Abhängigkeit von der Atomkonzentration des Zusatzmetalls

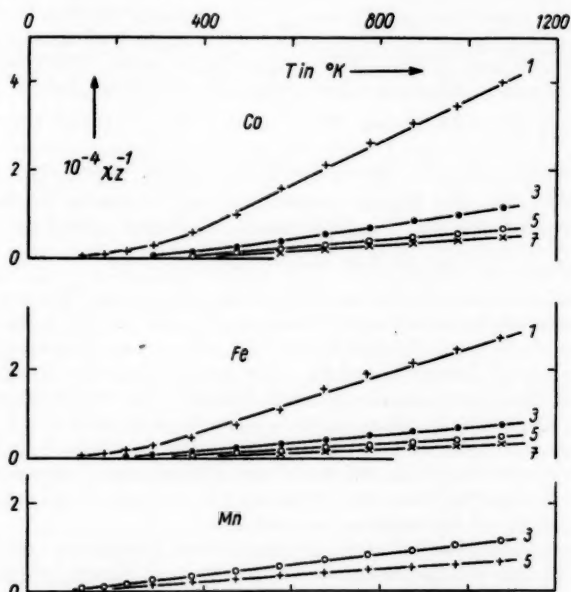


Abb. 10. Die reziproke Zusatzsuszeptibilität von Mn, Fe und Co in Abhängigkeit von der Temperatur

Weisschen Gesetz. In Tab. 2 sind die aus dem geradlinigen Teil der  $\left(\frac{1}{\chi_s}, T\right)$ -Kurven extrapolierten  $\Theta_Z$ -Werte und die nach  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3 R C / N_L}$  berechneten effektiven Magnetoneinheiten  $\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_0} = p'_B$  zusammengestellt. Außerdem sind die aus der Beziehung zwischen der effektiven Magnetoneinheit  $p'_B$  und der Spinquantenzahl  $S p'_B = 2 \sqrt{S(S+1)}$  berechneten Werte für  $S$  eingetragen.

Tabelle 2

Zusatzmetall	Mn		Fe				Co			
Konzentration	3	5	1	3	5	7	1	3	5	7
$\Theta_Z$ in °K	60	63	238	253	273	288	253	305	323	353
$p'_B$	4,79	4,88	4,94	5,26	5,21	5,08	4,05	4,27	4,27	4,03
$S$	2,00	2,04	2,07	2,22	2,20	2,14	1,64	1,74	1,74	1,64

Die  $\Theta_Z$ -Werte sind bei geringen Fremdmetallzusätzen schon stark positiv und nehmen mit wachsendem Fe- und Co-Gehalt weiter zu, was darauf hindeutet, daß nicht nur zwischen den Zusatzionen selbst eine starke Wechselwirkung besteht, sondern auch eine Austauschwechselwirkung zwischen den Zusatzionen und dem Pd-Gitter auftritt, die eine Parallelstellung der Momente und damit eine Ausrichtung in einen äußeren Feld begünstigt. Die positiven  $\Theta_Z$ -Werte des Zusatzmetalls ebenso wie die paramagnetischen Curiepunkte  $\Theta_p$  der Legierungen ließen vermuten, daß Pd-Mischkristalle mit geringen Konzentrationen Fe, Co und Ni schon Ferromagnetismus zeigen. Die aus den effektiven Magnetoneinheiten ermittelten Werte für  $S$  ergaben, daß die Mn-Ionen wegen  $S \sim \frac{4}{2}$  mit 4 3d-Lücken (Mn<sup>+</sup>-Ionen) in das Pd-Gitter eintreten. Für Fe ergab sich  $\frac{4}{2} < S < \frac{5}{2}$ . Das heißt, die Fe-Ionen lösen sich mit 4 bis 5 Lücken als Fe<sup>2+</sup>- bzw. Fe<sup>3+</sup>-Ionen in dem Pd-Gitter, während Co bei kleinen Konzentrationen zwischen 3 und 4 Lücken (Co<sup>2+</sup> bzw. Co<sup>3+</sup>) im Pd-Mischkristall besitzt, da sich die Spinquantenzahl für Co zu  $\frac{3}{2} < S < \frac{4}{2}$  ergeben hatte. Danach treten Mn, Fe und Co mit ähnlich großen Momenten in das Pd-Gitter ein, wie dies auch beim Einbau von Mn, Fe und Co in das Gitter der einwertigen Edelmetalle Cu, Ag und Au in zahlreichen Untersuchungen gefunden wurde [vgl. hierzu <sup>22)</sup> und <sup>23)</sup>]. Die hier vorliegenden Ergebnisse sind insofern mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, als der Paramagnetismus des Pd im Gegensatz zu dem schwachen Diamagnetismus der Edelmetalle selbst schon sehr stark ist und Unklarheit darüber besteht, ob und wie weit die Suszeptibilität des reinen Pd durch den Einbau von Zusatzmetallen, die ein eigenes Moment besitzen, beeinflusst wird. Auf diese Frage soll am Ende dieses Abschnitts noch eingegangen werden.

In Tab. 3 sind die bei tiefen Temperaturen gemessenen magnetischen Eigenschaften der Pd-Mischkristalle mit Fe, Co und Ni, die bei diesen Tem-

<sup>22)</sup> E. Vogt, Z. Elektrochem. 45, 597 (1939).

<sup>23)</sup> E. Vogt, Physikalische Eigenschaften der Metalle I, Leipzig (1958).

peraturen ferromagnetisch sind, zusammengestellt. Dabei bedeuten die unter A, B, C und D stehenden Werte die nach verschiedenen Wärmebehandlungen erhaltenen Ergebnisse. Schließlich ist noch die paramagnetische Curie-temperatur  $\theta_p$  zum Vergleich mit eingetragen.

Tabelle 3

Legierung		Pd-Fe 5	Pd-Fe 7	Pd-Co 5	Pd-Co 7	Pd-Ni 7
$I_{90^\circ \text{K}; \infty} (G)$	A	170	230	175	210	66,6
	B	177	230	184	214	66,6
	C	176	230	188	210	65
	D	—	—	172	214	—
$H_c (Oe)$	A	<0,5	1,8	249	273	69,1
	B	<0,5	1,0	170	172	<0,5
	C	<0,5	<0,5	8,4	5,6	<0,5
	D	—	—	6,0	7,5	—
$I_r (G)$	A	<0,5	2,2	109	132	30,4
	B	<0,5	1,6	94	105	1,1
	C	<0,5	<0,5	7,6	12,5	<0,5
	D	—	—	7,6	9,6	—
$\theta_{Fe} (^\circ K)$	A	—	—	221	253	126
	B	173	205	205	265	117
	C	174	197	—	—	—
	D	—	—	220	258	125
$\theta_p (^\circ K)$		183	219	225	274	129

A = Ausgangszustand; B = 2<sup>h</sup> bei 500° C im Vakuum getempert und langsam gekühlt;  
C = 0,5<sup>h</sup> bei 900° C im Vakuum getempert und anschließend in Wasser abgeschreckt;  
D = 2<sup>h</sup> bei 500° C im Vakuum getempert und langsam gekühlt.

Die in Tab. 3 eingetragenen Größen sind  $I_{90^\circ \text{K}; \infty}$ , die bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessene und auf  $H \rightarrow \infty$  extrapolierte Magnetisierung, die sogenannte Sättigungsmagnetisierung,  $H_c$  die Koerzitivkraft und  $I_r$  die scheinbare Remanenz, die ebenfalls bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessen sind. Da das Verhältnis von Probenlänge zu Probendurchmesser bei den gemessenen Proben groß ist, verläuft die Scherungsgerade sehr steil, und man kann deshalb im vorliegenden Fall die wahre Remanenz der scheinbaren Remanenz etwa gleichsetzen.  $\theta_{Fe}$ , der ferromagnetische Curiepunkt, wurde aus dem linearen Teil des Steilabfalls der  $I(T)$ -Kurve bei konstanter Feldstärke extrapoliert. Um festzustellen, ob die verhältnismäßig großen Werte für  $H_c$  und  $I_r$  bei den Pd-Legierungen mit Co und Ni verändert werden können, wurden die Proben dieser Legierungen verschiedenen Wärmebehandlungen unterzogen. Wie aus der Tab. 3 hervorgeht, werden die Werte sowohl für die Koerzitivkraft als auch für die Remanenz durch die verschiedenartigen Wärmebehandlungen bei sämtlichen Legierungen zum Teil sehr stark verkleinert. Die an den Pd-Mischkristallen mit 5 und 7 At.-% Co gemessenen Werte für Koerzitivkraft, Remanenz und Sättigungsmagnetisierung befinden sich in Übereinstimmung mit den von Constant<sup>24)</sup> an Pd-Legierungen mit 8,7 und 16,8 At.-% Co gefundenen Ergebnissen. Große Werte für  $I_r$  und  $H_c$  hatte

<sup>24)</sup> F. W. Constant, *Physic. Rev.* **36**, 1654 (1930).

Constant an Proben gefunden, die vor der Messung stark zugverformt worden waren, während durch Tempern der Proben  $I_r$  und  $H_c$  verkleinert wurden. Daraus, daß auch bei unseren Versuchen  $I_r$  und  $H_c$  durch Tempern nicht vergrößert, sondern nur verkleinert werden konnten, muß man schließen, daß die an den Pd-Mischkristallen mit Co und Ni gefundenen auffallend großen Werte für Remanenz und Koerzitivkraft auf die Herstellung der Proben durch Walzen zurückzuführen ist. Eine Untersuchung des Zusammenhangs zwischen

mechanischer Behandlung und ferromagnetischen Eigenschaften dieser Legierungen wäre über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgegangen.

In Abb. 11 ist die Zahl der Bohrschen Magnetonen pro Atom der Legierung  $p_B$ , die aus der spezifischen Magnetisierung  $\sigma_0$  berechnet wurde, in Abhängigkeit von der Atomkonzentration der Zusatzmetalle Fe, Co bzw. Ni aufgetragen. Da der ferromagnetische Curiepunkt  $\Theta_{Fe}$  für die Pd-Legierungen mit 5 und 7 At.-% Fe und Co weit genug oberhalb von 90° K liegt,

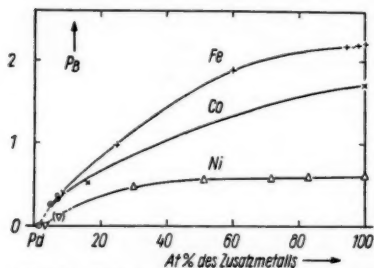


Abb. 11. Zahl der Bohrschen Magnetonen pro Atom der Legierung in Abhängigkeit von der Atomkonzentration

wurde für diese Legierungen  $\sigma_{90^\circ K} \sim \sigma_0$  gesetzt, zumal sich auch bei der Bestimmung der Curiepunkte  $\Theta_{Fe}$  ergeben hatte, daß die Magnetisierung sich oberhalb von 90° K mit steigender Temperatur zunächst recht wenig ändert. Auf Abb. 11 erkennt man, daß sich die eigenen Werte für  $p_B$  in die von Fallot<sup>25)</sup> an Pd-Fe-Legierungen, die von Constant<sup>24)</sup> für Pd-Co und die von Marian<sup>26)</sup> für Pd-Ni bestimmten  $p_B$ -Werte recht gut einfügen. Außerdem zeigt sich, daß bei 0° K für die Pd-Mischkristalle mit Fe bzw. Co die Grenze für den Ferromagnetismus bei etwa 1 At.-% Fe bzw. Co und für Pd-Ni bei 3 At.-% zu vermuten ist, was sich schon aus den in Abb. 9 aufgetragenen paramagnetischen Curiepunkten ergeben hatte.

Im Anschluß an die in Abschnitt A mit Erfolg erprobte Anwendung der Stonerschen Gleichung soll nun auch an den Pd-Legierungen mit Mn, Fe, Co und Ni versucht werden, die experimentellen  $\left(\frac{1}{\chi_p}, T\right)$ -Kurven durch geeignete Wahl der Parameter  $\Theta'$ ,  $\Theta_F$  und  $q$  mit Hilfe der Gl. (3) zu beschreiben. Einer solchen Auswertung liegt die Vorstellung zugrunde, daß die  $d$ -Elektronen des Pd mit denen der Zusatzatome zu einem gemeinsamen  $d$ -Band verschmelzen. Auch die ferromagnetischen Eigenschaften können in diese Deutung mit einbezogen werden, da gerade die Kollektivelektronentheorie von Stoner wegen der Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen eine Beschreibung des Übergangs- vom Para- zum Ferromagnetismus ermöglicht. Für die spezifische Sättigungsmagnetisierung  $\sigma_0$  und die Zahl der Lücken  $q$  im  $d$ -Band besteht folgende Beziehung bei 0° K

$$\sigma_0 = q \cdot \zeta_0 \cdot \mu_0 / A. \quad (5)$$

<sup>25)</sup> M. Fallot, Ann. Physik (11), **10**, 291 (1938).

<sup>26)</sup> V. Marian, Ann. Physik (11), **7**, 513 (1937).

Worin  $A$  das Atomgewicht und  $\zeta_0$  nach Stoner<sup>27)</sup> die relative Magnetisierung beim absoluten Nullpunkt ist, d. h. der Quotient aus dem resultierenden und dem größtmöglichen Spinnmoment, wenn alle Momente in einen äußeren

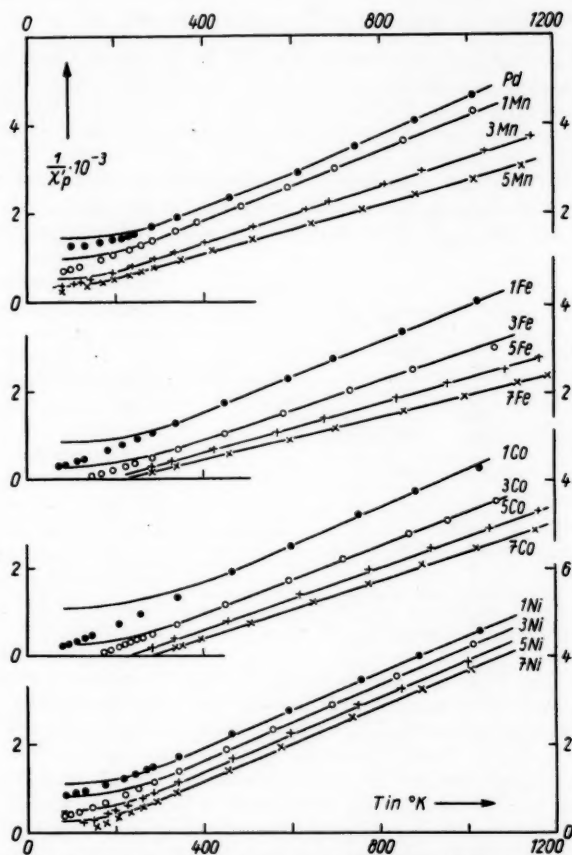


Abb. 12. Der reziproke paramagnetische Suszeptibilitätsanteil von den Pd-Legierungen mit 1, 3, 5 und 7 At.-% Fe, Co und Ni und 1, 3 und 5 At.-% Mn in Abhängigkeit von der Temperatur (die berechneten Kurven sind ausgezogen)

Feld parallel stehen. Aus Gl. (5) läßt sich  $\zeta_0$  berechnen und in die von Stoner<sup>27)</sup> für den Zusammenhang zwischen  $\Theta'$ ,  $\Theta_F$  und  $\zeta_0$  entwickelte Gleichung

$$\frac{\Theta'}{\Theta_F} = \{(1 + \zeta_0)^{1/2} - (1 - \zeta_0)^{1/2}\} / 2 \cdot \zeta_0 \quad (6)$$

<sup>27)</sup> E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. London (A) **165**, 372 (1938).

einsetzen. Zur Berechnung der  $\zeta_0$ -Werte aus Gl. (5) werden die aus den paramagnetischen Messungen gewonnenen  $q$ -Werte genommen. Im folgenden sollen die aus den paramagnetischen Messungen bestimmten  $\Theta'$ - und  $\Theta_F$ -Werte mit dem aus den ferromagnetischen Eigenschaften der Pd-Mischkristalle mit Fe, Co und Ni erhaltenen Quotienten  $\frac{\Theta'}{\Theta_F}$  verglichen werden.

In Abb. 12 sind die gemessenen  $1/\chi_p(T)$ -Werte mit den aus der Stoner-schen Gleichung berechneten Kurven für die Pd-Legierungen mit Mn, Fe, Co und Ni aufgetragen. Die Parameter  $\Theta_F$ ,  $\Theta'$  und  $q$  sind dabei so gewählt, daß in einem möglichst großen Temperaturbereich zwischen experimentellen und berechneten Kurven Übereinstimmung erzielt wurde. Dabei ist die Übereinstimmung im gesamten gemessenen Temperaturbereich am besten bei den Pd-Mn-Legierungen erfüllt, während für die Pd-Mischkristalle mit 1 und 3 At.-% Fe bzw. Co und 1, 3, 5, 7 At.-% Ni bei tiefen Temperaturen mehr

oder weniger große Abweichungen auftreten. Gute Übereinstimmung ließ sich wieder bei den oberhalb der Curietemperatur gemessenen Pd-Legierungen mit 5 und 7 At.-% bzw. Co erreichen.

Die aus den experimentellen Kurven gewonnenen  $\Theta'$ - und  $q$ -Werte sind in Abb. 13 in Abhängigkeit von der Atomkonzentration des Zusatzmetalls eingetragen. Dabei ergibt sich für  $\Theta'$  ähnlich wie für die paramagnetischen Curie-

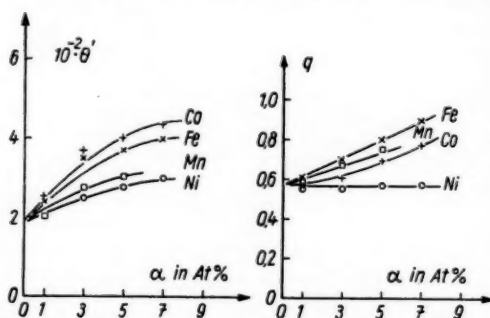


Abb. 13. Lückenzahl  $q$  und Wechselwirkungsparameter  $\Theta'$  in Abhängigkeit von der Konzentration der dem Pd zugesetzten Metalle Mn, Fe, Co und Ni

punkte in Abb. 9 für die Zusatzmetalle Fe und Co zwischen 0 und 1 At.-% und für Mn und Ni zwischen 0 und 3 At.-% der größte Anstieg der Kurve. Am stärksten ausgeprägt ist der Anstieg bei Co-Zusatz entsprechend der Tatsache, daß die Curiepunkte für die Co-Legierungen wie auch für reines Co am höchsten liegen. Es folgen dann die Pd-Mischkristalle mit Fe, Mn und Ni, wobei die Reihenfolge für die Curiepunkte bei den reinen Metallen Fe und Ni die gleiche ist. Erstaunlicherweise liegen die  $\Theta'$ -Werte bei Pd-Mn höher als bei Pd-Ni, obwohl die Pd-Ni-Legierungen bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch werden, die Pd-Mn-Legierungen dagegen nicht. Die Werte für  $q$  steigen bei Mn, Fe und Co ebenfalls sehr stark an und zwar bei Fe und Co stärker als man nach den Magnetonenzahlen für die reinen Metalle  $p_B = 2,2$  bei Fe und  $p_B = 1,7$  bei Co erwartet hätte, während die Lückenzahl für Ni mit  $q = 0,57$  sich unabhängig von der Konzentration des Zusatzmetalls ergibt und die gleiche Größe wie für reines Ni hat.

In Tab. 4 sind nun die aus der Lückenzahl  $q$  pro Atom der betreffenden Legierung (siehe Abb. 13) berechneten Werte für die Lückenzahl pro zuge-setztem Mn-, Fe-, Co- bzw. Ni-Atom ( $q_{\text{Zusatz}}$ ) eingetragen. Dabei ist voraus-gesetzt, daß für die Pd-Atome die Lückenzahl auch in den Legierungen unver-

ändert  $q = 0,57$  bleibt. Aus diesem Ansatz folgt eine geringe Erhöhung der  $s$ -Elektronenzahl pro Atom mit Erhöhung der Konzentration der Zusatzmetalle. Diese Annahme erweist sich insofern als vernünftig, als für  $q_{\text{Zusatz}}$  sich Werte ergeben, die mit zwei multipliziert ungefähr mit den nach einer ganz anderen Methode berechneten Werten für die Spinquantenzahl  $S$  (s. Tab. 2) übereinstimmen. Bei Pd-Mn und Pd-Co ergibt sich allerdings ein Anstieg von erheblich kleineren Werten, der bei Pd-Fe auch angedeutet ist. Das könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Zusatzmetalle bei geringsten Konzentrationen die Elektronen nicht nur an das  $s$ -Band sondern auch zur Auffüllung der  $4d$ -Lücken des Pd abgeben. Außerdem sind in Tab. 4  $\Theta_F$  und  $\Theta'$  für die Pd-Mischkristalle mit 1 und 3 At.-% Ti, V und Mo — für die übrigen in Abschnitt A besprochenen Legierungen liegen die  $\Theta_F$ - und  $\frac{\Theta'}{\Theta_F}$ -Werte entsprechend —, für die Pd-Ag-Legierungen (nach Kronquist<sup>18))</sup> und für die Pd-Legierungen mit Mn, Fe, Co und Ni eingetragen.

Tabelle 4

Legierung	$\alpha$	$\alpha \cdot Z_a$	$\Theta_F [^\circ]$	$\frac{\Theta'}{\Theta_F}$	$q_{\text{Zusatz}}$
Pd-Ti	1	4	800	0,21	—
	3	12	900	0,17	—
Pd-V	1	5	800	0,21	—
	3	15	900	0,15	—
Pd-Mo	1	6	800	0,20	—
	3	18	900	0,14	—
Pd	—	—	700	0,26	—
Pd-Ag	12	12	900	0,17	—
	20,7	20,7	900	0,13	—
	29,1	29,1	900	0,11	—
Pd-Mn	1	—	600	0,33	1,60
	3	—	600	0,46	3,93
	5	—	600	0,50	4,19
Pd-Fe	1	—	600	0,40	4,0
	3	—	600	0,58	4,94
	5	—	500	0,74	4,80
Pd-Co	7	—	500	0,80	4,88
	1	—	600	0,42	0,57
	3	—	600	0,62	1,93
Pd-Ni	5	—	500	0,80	2,98
	7	—	500	0,87	3,14
	1	—	600	0,33	0,57
	3	—	600	0,42	0,57
	5	—	500	0,50	0,57
	7	—	500	0,60	0,57

Der von Kronquist und hier für das reine Pd gefundene Quotient  $\frac{\Theta'}{\Theta_F} = 0,26$  liegt, wie in Abschnitt A schon angedeutet, niedriger als der von Wohlfarth<sup>10)</sup> zu  $\frac{\Theta'}{\Theta_F} = 0,57$  und der von Hoare und Matthews<sup>25)</sup> aus Messungen der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen bestimmte Wert von

<sup>25)</sup> F. E. Hoare u. I. C. Matthews, Proc. phys. Soc. (A) **212**, 137 (1952).



$\frac{\Theta'}{\Theta_F} = 0,54$ . Wie Stoner gezeigt hat, tritt bei  $\frac{\Theta'}{\Theta_F} > \frac{2}{3}$  Ferromagnetismus auf. Nach den von Wohlfarth und Hoare und Matthews angegebenen Werten für  $\frac{\Theta'}{\Theta_F}$  müßte das reine Pd schon sehr dicht am Ferromagnetismus liegen. Jedoch geht gerade aus den vorliegenden Messungen an den Pd-Legierungen mit Fe, Co und Ni hervor, daß die paramagnetischen Curiepunkte (siehe Abb. 9) zunächst sehr steil und für Fe und Co von 1 At.-% und für Ni von 3 At.-% an langsamer steigen. Das gleiche wurde für die  $\frac{\Theta'}{\Theta_F}$ -Werte erhalten, die hier den Übergang der Pd-Legierungen mit Fe, Co und Ni vom Para- zum Ferromagnetismus recht gut beschreiben. Die an den Pd-Legierungen mit 5 At.-% Fe und Co und mit 7 At.-% Ni gefundenen  $\frac{\Theta'}{\Theta_F}$ -Werte, die wegen des bei tiefsten Temperaturen auftretenden Ferromagnetismus größer als  $\frac{2}{3}$  sein müßten, deuten wohl auf eine temperaturabhängige Wechselwirkung hin. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist das reine Pd noch ziemlich weit vom Ferromagnetismus entfernt, entgegen den von Wohlfarth<sup>29)</sup> kürzlich angestellten Überlegungen, wonach sich beim reinen Pd unter Anwendung großer Drucke bei tiefen Temperaturen Ferromagnetismus zeigen könnte. Allerdings weisen die aus Messungen der spezifischen Wärme ermittelten Bandbreiten und Größen  $\Theta'$  [<sup>31)</sup> S. 49 und <sup>30)</sup>] auf höhere  $\Theta_F$ - und  $\Theta'$ -Werte hin, als sie hier gefunden wurden. Für die Pd-Legierungen mit Übergangselementen, bei denen die erste Hälfte der 3, 4 bzw. 5d-Schale im Aufbau begriffen ist, sollte  $\Theta_F$  mit zunehmender Konzentration der Zusatzmetalle, das heißt mit fortschreitender Auffüllung des 4d-Bandes des Pd abnehmen. Statt dessen zeigen die aus Kronquists und den eigenen Messungen ermittelten  $\Theta_F$ -Werte einen schwachen Gang in entgegengesetzter Richtung. Bei den Pd-Legierungen mit Mn, Fe und Co nimmt allerdings  $\Theta_F$  mit zunehmender Zusatzkonzentration etwas ab; aber gerade in diesen Fällen wäre wegen der Zunahme von  $q$  das Gegenteil zu erwarten. Im nächsten Abschnitt wird nun gezeigt, daß die Zusatzmetalle bei größeren Konzentrationen mit einem eigenen Band in das Gitter des Pd eingehen. Es könnte sein, daß dies auch schon bei geringen Konzentrationen der Zusatzmetalle der Fall ist und  $\Theta_F$  nicht mehr ausschließlich von der Bandbreite des 4d-Bandes vom Pd abhängt.

Die aus den ferromagnetischen  $\sigma_0$ -Werten mit Hilfe der Gl. (5) und (6) gewonnenen Größen für  $\zeta_0$  und  $\frac{\Theta'}{\Theta_F}$  sind den aus den paramagnetischen Messungen bestimmten Werten in Tab. 5 gegenübergestellt. Dazu sind die vorher für die Spinquantenzahl  $S$  erhaltenen Größen mit den für  $q_{\text{Zusatz}}$  ermittelten Werten und der aus den ferromagnetischen Messungen bei der Temperatur der flüssigen Luft erhaltenen Zahl der Bohrschen Magnetonen pro Atom der Legierung  $p_B$  eingetragen. Außerdem wurde unter der Voraussetzung, daß zum Ferromagnetismus der Pd-Legierungen mit Fe und Co nur die Zusatz-

<sup>29)</sup> E. P. Wohlfarth, J. phys. Chem. Solids **1**, 35 (1956).

<sup>30)</sup> E. C. Stoner, Acta Met. **2**, 259 (1954).

<sup>31)</sup> F. Bader, Reine und angewandte Metallkunde **14**, 49 (1956) herausgegeben von W. Köster (Springer Verlag).

Tabelle 5

Legierung	Zusatz in At.-%	$\sigma_0(G)$	$\zeta_0$	$\left(\frac{\Theta'}{\Theta_F}\right)_{Fe}$	$\left(\frac{\Theta'}{\Theta_F}\right)_{Ga}$	$q_{Zusatz}$	$2S$	$p_B$	$(p_B)_Z$
Pd-Fe	5	14,65	0,338	0,672	0,74	4,80	4,40	0,273	5,48
	7	19,60	0,403	0,676	0,80	4,88	4,28	0,362	5,16
Pd-Co	5	14,20	0,384	0,674	0,80	2,98	3,48	0,265	5,30
	7	17,80	0,439	0,678	0,87	3,14	3,28	0,330	4,69

atome beitragen, aus der gemessenen spezifischen Magnetisierung die Zahl der Bohrschen Magnetonen pro Zusatzatom  $(p_B)_Z$  berechnet.

Die in Tab. 5 für die Pd-Legierungen mit 5 und 7 At.-% Fe bzw. Co aus den paramagnetischen Messungen bestimmten  $q_{Zusatz}$ -Werte zeigen recht gute Übereinstimmung mit den früher berechneten Werten für  $2S$ , die ja nach einer ganz anderen Methode berechnet wurden. Man kann auf Grund dieser erstaunlich guten Übereinstimmung zwischen den entsprechenden Werten für  $q_{Zusatz}$  und  $2S$  feststellen, daß im Sinne der ersten Deutung die Suszeptibilität des reinen Pd durch den Einbau des Zusatzmetalls oberhalb des Curiepunktes bei diesen Fremdmetallkonzentrationen nur wenig beeinflußt wird. Dagegen ergeben sich aus den  $(p_B)_Z$ -Werten größere Werte für die Spinquantenzahl der Fe- bzw. Co-Atome als aus den paramagnetischen Messungen ermittelt wurden und für die Pd-Legierung mit 5 At.-% Fe bzw. Co sogar größere Werte, als mit dem Pauliprinzip verträglich ist. Daraus muß man schließen, daß sich auch den Fe- bzw. Co-Atomen benachbarte  $4d$ -Lücken des Pd am Ferromagnetismus beteiligen. Außerdem wird nun auch verständlich, weshalb die Kurve für die Magnetonenzahl  $p_B$  pro Atom der Legierung in Abhängigkeit von der Konzentration der Zusatzmetalle so stark gekrümmt und nicht linear, wie man zunächst erwarten könnte, verläuft (siehe Abb. 11). Infolge starker Wechselwirkung zwischen den Zusatzionen und dem Pd-Gitter erfolgt zusätzlich zu den magnetischen Momenten der Zusatzionen eine Parallelstellung von Pd-Lücken, die mit abnehmender Konzentration der Zusatzionen zunimmt.

Es zeigt sich also, daß mit der Stonerschen Gleichung aus den vorliegenden Messungen zwar keine eindeutigen Aussagen hinsichtlich der Bandform, der absoluten Größe der Wechselwirkungsenergie und der Fermigrenzenergie für das  $4d$ -Band des Pd und der Legierungen gemacht werden können. Jedoch liefert die Stonersche Theorie zur Deutung der in Abschnitt A und B beschriebenen verschiedenartigen experimentellen Ergebnisse an verdünnten Pd-Mischkristallen mit Übergangselementen recht befriedigende Ergebnisse. Allerdings weisen die aus Abb. 12 ersichtlichen starken Abweichungen der Meßpunkte von den berechneten Stoner-Kurven bei den Legierungen mit kleiner Konzentration des Zusatzelements darauf hin, daß die Vorstellung eines der Legierung gemeinsamen  $d$ -Bandes die Verhältnisse nicht ganz zutreffend darzustellen vermag. Das trifft auch für die im folgenden Abschnitt zu besprechenden Beobachtungen zu.

### C. Pd-Mischkristalle mit Ti, V und Cr bei höheren Konzentrationen

Im Anschluß an die Messungen der Pd-Mischkristalle mit 1 und 3 At.-% Ti, V und Cr wurden Pd-Mischkristalle mit diesen Metallen bis zur Löslichkeits-

grenze untersucht. In Abb. 14 sind die Suszeptibilitäten der untersuchten Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Zusatzmetalle eingetragen, während in den Abb. 15, 16 und 17 die in Abhängigkeit von der

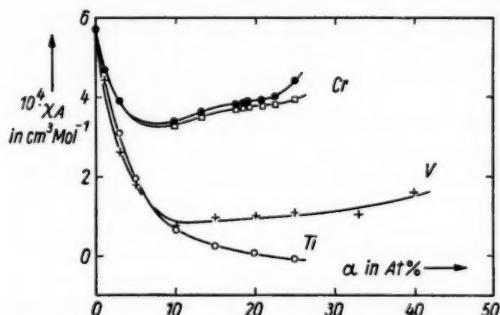


Abb. 14. Atomsuszeptibilität der Pd-Mischkristalle mit Ti, V und Cr in Abhängigkeit von der Atomkonzentration; □  $\frac{1}{2}$  h bei 900° C im Vakuum behandelt und anschließend in Wasser abgeschreckt; ● 2 h bei 500° C im Vakuum behandelt und anschließend langsam gekühlt

Legierung mit 15 At.-% Ti eine diamagnetische Suszeptibilität erwarten, wenn das Ti weiterhin wie bei kleinen Konzen-

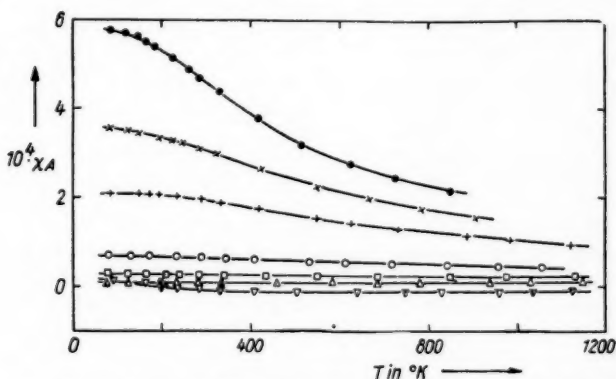


Abb. 15. Atomsuszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur der Pd-Legierungen mit: ● 1 At.-%, × 3 At.-%, + 5 At.-%, ○ 10 At.-%, □ 15 At.-%, △ 20 At.-% und ▽ 25 At.-% Ti

gefunden wurde, muß man annehmen, daß neben der Auffüllung der 4d-Lücken des Pd eine Abgabe der 3d-Elektronen des Ti an das 4- bzw. 5s-Band erfolgt und so der Auffüllungsprozeß erst bei etwa 25 At.-% Ti abgeschlossen ist. Für diese Vorstellung spricht auch die beständig abnehmende Tem-

peratur gefundenen Resultate wiedergegeben sind.

Erstaunlicherweise bewirkt Ti-Zusatz zu Pd (Abb. 14) in ähnlicher Weise wie Ag<sup>11)</sup> eine monotone Abnahme der Suszeptibilität des reinen Pd bis auf diamagnetische Werte. Bei genau gleichem Verhalten von Ti und Ag in Pd sollte man allerdings schon bei der Pd-Legierung mit 15 At.-% Ti eine diamagnetische Suszeptibilität erwarten, wenn das Ti weiterhin wie bei kleinen Konzen-

perat  
Bei 2  
Ti-Ion  
Elekt  
gierun  
Ag [χ  
und c  
man  
Angew  
Diam  
Temp  
(siehe  
beim  
abhän  
Vergl  
diana  
χ\_A =  
tische  
magn  
Bruch  
das A  
Diam  
Susze

Ein  
gefun  
stellu  
hatte  
fester  
Bänd  
überg  
gelöst  
werde  
von N  
zur H  
heran  
krista  
Minir  
folgen  
j-Ele  
wodur  
füllun  
größe  
die d

32  
33  
34  
35  
36  
37

peraturabhängigkeit der Suszeptibilität der Pd-Ti-Legierungen (Abb. 15). Bei 25 At.-% Ti besitzen also die Pd-Ionen 10 4d-Elektronen pro Atom und die Ti-Ionen ein leeres 3d-Band, während sich in dem gemeinsamen s-Band ein Elektron pro Legierungsatom befindet. Ein Vergleich der für die Pd-Legierung mit 25 At.-% Ti gefundenen Atomsuszeptibilität mit der des reinen Ag [ $\chi_A = -21 \cdot 10^{-6}$  nach <sup>32)</sup> S. 289], das ebenfalls nur gefüllte untere Bänder und ein s-Elektron pro Atom besitzt, zeigt Übereinstimmung. Dabei muß man aber berücksichtigen, daß das  $Ti^{4+}$  Ion mit  $\chi_{Dia} = -5 \cdot 10^{-6}$  nach Angus<sup>33)</sup> und Slater<sup>34)</sup> und Klemm<sup>35)</sup> nur einen geringen Beitrag zum Diamagnetismus der Pd-Ti-Legierung liefert. Außerdem zeigt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der Legierung mit 25 At.-% Ti (siehe Abb. 15), daß ein wenn auch sehr geringer Bruchteil an 3d-Elektronen beim Ti vorhanden sein muß, wie aus der wieder stärkeren Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen zu entnehmen ist. Vergleicht man daher mit der Atomsuszeptibilität des Ag auch die größere diamagnetische Suszeptibilität der Pd-Ti-Legierung bei  $T = 638^\circ K$ ;  $\chi_A = -11 \cdot 10^{-6}$ , so ergibt sich unter Berücksichtigung der mittleren diamagnetischen Suszeptibilität von  $Pd^0$  und  $Ti^{4+}$  ( $\chi_{Dia} = -18 \cdot 10^{-6}$ ) eine paramagnetische Suszeptibilität für die Elektronen des s-Bandes und den geringen Bruchteil an 3d-Elektronen des Ti von  $\chi_p' = +7 \cdot 10^{-6}$ , während man für das Ag unter Verwendung des von Klemm<sup>35)</sup> angegebenen Wertes für den Diamagnetismus des  $Ag^+$ -Ions  $\chi_{Dia} = -24 \cdot 10^{-6}$  eine paramagnetische Suszeptibilität für die 5s-Elektronen von  $\chi_p = +3 \cdot 10^{-6}$  erhält.

Eine befriedigende Deutung der an den Pd-V- und Pd-Cr-Legierungen gefundenen Ergebnisse liefert eine kürzlich von Varley entwickelte Vorstellung<sup>36)</sup>. Bei der Berechnung der Bildungswärmen von binären Legierungen hatte Varley ein Zweibändermodell für die Elektronen einer ungeordneten festen Lösung von zwei Metallen vorgeschlagen. In diesem Modell bestehen die Bänder der reinen Metalle unverändert nebeneinander. Durch Elektronenübergang von dem Band des Grundmetalls in das entsprechende Band des gelösten Metalls, oder umgekehrt, kann die Energie des Systems erniedrigt werden. Varley kann mit dieser Vorstellung die magnetischen Eigenschaften von Ni-Cu-Legierungen recht gut erklären. Das Modell wurde von Catterall<sup>37)</sup> zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von Pd-U-Legierungen herangezogen. Dabei wurde die Abnahme der Suszeptibilität der Pd-U-Mischkristalle bei steigender U-Konzentration und der nach Durchlaufen des Minimums bei 10 At.-% U erfolgende Wiederanstieg der Suszeptibilitätskurve folgendermaßen erklärt. Bei geringen U-Konzentrationen werden alle d und f-Elektronen vom Uran zur Besetzung der 4d-Lücken des Pd abgegeben, wodurch der Paramagnetismus des reinen Pd erniedrigt wird. Der Auffüllungsprozeß der 4d-Lücken des Pd ist bei 10 At.-% U abgeschlossen, und bei größerer U-Konzentration beginnen sich die 6d- und 5f-Bänder des U zu füllen, die den paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität wieder erhöhen.

<sup>32)</sup> E. Vogt u. H. Friedewold, Ann. Physik (6) **17**, 281 (1956).

<sup>33)</sup> W. R. Angus, Proc. phys. Soc. (A) **136**, 569 (1932).

<sup>34)</sup> J. C. Slater, Physic. Rev. **36**, 67 (1930).

<sup>35)</sup> W. Klemm, Z. anorg. Chem. **246**, 347 (1941).

<sup>36)</sup> J. H. O. Varley, Philos. Mag. (7) **45**, 887 (1954).

<sup>37)</sup> J. A. Catterall, Philos. Mag. (8) **2**, 449 (1957).

Bevor jedoch das Varleysche Modell auf die vorliegenden experimentellen Ergebnisse angewandt werden soll, ist eine kurze Diskussion der experimentellen Befunde an den reinen Metallen Ti, V und Cr und die sich daraus ergebende Lage der Fermigrenzenergie  $E_0$  in bezug auf das 3d- bzw. 4s-Band notwendig. Wie in der folgenden Tabelle gezeigt, ergibt sich für den Elektronenanteil der spezifischen Wärme  $\gamma$ , die Atomsuszeptibilität  $\chi_A$  und das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität nach Kriessman<sup>38) 39)</sup> ein periodischer Gang mit steigender Elektronenzahl des 3d-Bandes, wobei für jedes Element ein s-Elektron pro Atom angenommen wird.

Tabelle 6

Zahl der 3d-Elektronen/Atom	3	4	5	6
Metall	Ti	V	Cr	Mn
$\chi_A$ ( $10^{-6}$ cm <sup>3</sup> Mol <sup>-1</sup> )	153	255	165	533
Vorzeichen von $\frac{d\chi}{dT}$	+	—	+	—
$\gamma$ (mjoule Mol <sup>-1</sup> Grad <sup>-2</sup> )	8,3	14,0	3,7	4

$\gamma$ -Werte nach<sup>6)</sup>;  $\chi_A$ -Werte und Vorzeichen von  $\frac{d\chi}{dT}$  nach<sup>38)</sup> und <sup>39)</sup>.

Die niedrigen  $\gamma$ -Werte bei Ti und Cr und die positiven Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität deuten darauf hin, daß bei diesen Metallen  $E_0$  in der Nähe eines Minimums der  $N(E)$ -Kurve liegen muß, worauf besonders von Kriessman<sup>38) 39)</sup> hingewiesen worden ist. Dieser Vorstellung entspricht eine neuerdings von Bader, Ganzhorn und Dehlinger<sup>31)</sup> S. 56, <sup>40)</sup>

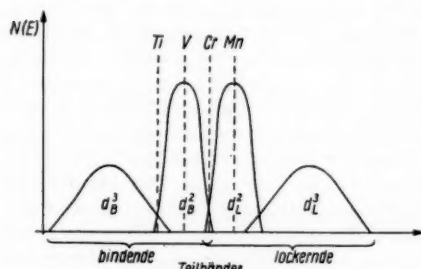


Abb. 16. Von Bader entwickelte Form des 3d-Bandes

Mit Hilfe der Varleyschen und der Baderschen Vorstellungen lassen sich die an den Pd-V- und den Pd-Cr-Legierungen gefundenen Resultate nun folgendermaßen deuten. Bis etwa 5 At.-% findet ein vollständiger Über-

<sup>38)</sup> C. J. Kriessman u. H. B. Callen, Physic. Rev. **94**, 837 (1954).

<sup>39)</sup> C. J. Kriessman, Rev. mod. Physic **25**, 122 (1953).

<sup>40)</sup> F. Bader, K. Ganzhorn u. M. Dehlinger, Z. Physik **137**, 190 (1954).

gang  
Zugab  
4d-Lü  
wie au  
mit 20

bilität  
hin ze  
wandt  
befind  
pro A  
Atom  
positiv  
darauf  
reine  
gierun  
anneh  
gefunde  
mit de  
und  $\chi$   
bemer

Im  
zeigen  
zunehm  
Bei A  
eine n  
geföh  
tätsw  
wird,  
gestel

<sup>41)</sup>

gang der 3d-Elektronen des V in das 4d-Band des Pd statt. Bei weiterer Zugabe von V werden nicht mehr alle 3d-Elektronen zur Auffüllung der 4d-Lücken des Pd verwandt, die deshalb erst bei etwa 20 At.-% V erreicht ist, wie aus der nahezu temperaturunabhängigen Suszeptibilität der Pd-Legierung mit 20 At.-% V zu entnehmen ist (Abb. 17). Der schwache Anstieg der Suszepti-

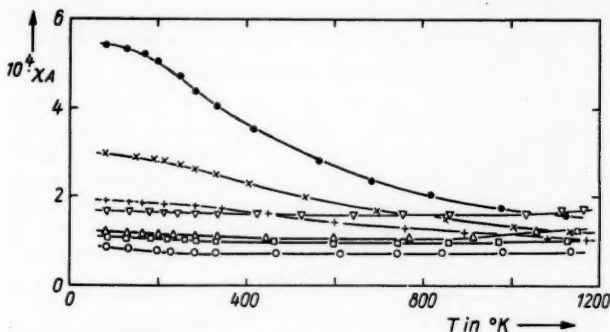


Abb. 17. Atomsuszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur der Pd-Legierungen mit: ● 1 At.-%, × 3 At.-%, + 5 At.-%, ○ 10 At.-%, □ 20 At.-%, △ 33 At.-% und ▽ 40 At.-% V

bilität, den diese konzentrierten Pd-V-Legierungen zu tiefen Temperaturen hin zeigen, ist wohl darauf zurückzuführen, daß das für die Legierung verwandte V 0,5 At.-% Fremdmetalle, darunter Fe enthielt. Bei 33 und 40 At.-% V befinden sich in dem d-Band des V unter Voraussetzung von 0,6 s-Elektronen pro Atom der Legierung und vollständiger Auffüllung der 0,6 4d-Lücken pro Atom bereits wieder 3,2 bzw. 3,5 Elektronen pro V-Atom. Da jedoch der positive Temperaturkoeffizient der Suszeptibilität dieser beiden Legierungen darauf hindeutet, daß die Fermigrenzenergie  $E_0$  etwa an der Stelle für das reine Ti mit 3 d-Elektronen pro Atom liegt, muß man wohl für die Pd-Legierungen mit 33 und 40 At.-% V die s-Elektronenzahl größer als 0,6 pro Atom annehmen, wie dies ja auch für Pd-Ti-Legierungen mit 20 und 25 At.-% Ti gefunden wurde. Ein Vergleich der Suszeptibilität der beiden Pd-Legierungen mit der größten V-Konzentration bei Raumtemperatur von  $\chi_A = 105 \cdot 10^{-6}$  und  $\chi_A = 160 \cdot 10^{-6}$  mit der Suszeptibilität des reinen Ti (Tab. 6) ergibt in bemerkenswerter Weise die richtige Größenordnung.

Im Gegensatz zu den hier untersuchten Pd-Legierungen mit Ti und V zeigen die Pd-Mischkristalle mit Cr bei höherer Cr-Konzentration eine stark zunehmende Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Wärmebehandlung. Bei Abb. 14 sind die Wärmebehandlungen aufgeführt, die eine maximale und eine minimale Suszeptibilität bewirken. Auch mehrmals hintereinander ausgeführte Wärmebehandlungen dieser Art ergeben reproduzierbare Suszeptibilitätswerte. Dieser Effekt, der mit zunehmender Cr-Konzentration noch größer wird, soll hier nicht weiter verfolgt, sondern an anderer Stelle ausführlich dargestellt werden<sup>41)</sup>. Da die  $\chi_A(T)$ -Kurven für die Legierungen mit 13, 15, 17,5,

<sup>41)</sup> Z. Metallkde. 49, Heft 9 (1958).



19 und 21 At.-% Cr zwischen den in Abb. 18 eingezeichneten Kurven für die Pd-Legierungen mit 9,75 und 22,5 At.-% liegen, wurden sie der Übersichtlichkeit wegen nicht in die Darstellung eingetragen.

Wie bereits in Abschnitt A gezeigt, werden schon bei 1 und 3 At.-% Cr in Pd von den 5 3d-Elektronen nur 3 an das 4d-Band des Pd abgegeben. Im Gegensatz zu Ti und V muß man also bei Cr schon bei geringen Konzen-

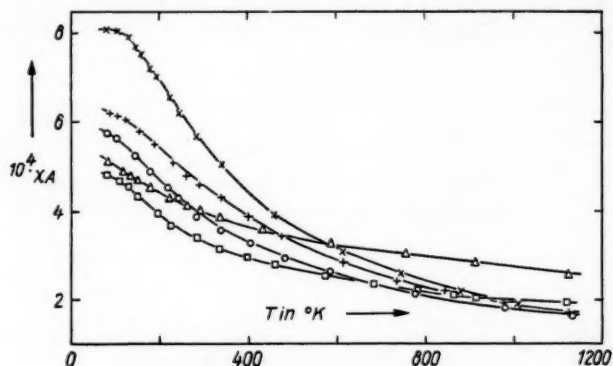


Abb. 18. Atomsuszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur der Pd  $\times$  und der Pd-Legierungen mit: + 1 At.-%,  $\circ$  3 At.-%,  $\square$  9,75 At.-% und  $\triangle$  22,4 At.-% Cr

trationen ein eigenes 3d-Band beim Eintritt in das Pd-Gitter annehmen. Dies prägt sich auch in der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität aus, die bei den Pd-Cr-Legierungen mit zunehmender Konzentration viel weniger abnimmt als bei den Legierungen mit Ti und V (Abb. 15 und 17). Zwischen 5 und 10 At.-% durchläuft die bei Raumtemperatur bestimmte Suszeptibilität der Pd-Cr-Mischkristalle ebenso wie in den Reihen Pd-U<sup>21</sup>) und Pd-V ein flaches Minimum und steigt langsam wieder an (Abb. 14). Aus dem zunächst sehr geringen Anstieg ist zu entnehmen, daß von 5–10 At.-% Cr an kein Elektronenübergang vom 3d-Band des Cr in das 4d-Band des Pd mehr erfolgt. Die Deutung der experimentellen Ergebnisse der Pd-Legierungen mit größeren Cr-Zusätzen wird dadurch erschwert, daß neben dem sich langsam wieder füllenden 3d-Band des Cr auch noch die 4d-Lücken beim Pd die Suszeptibilität und ihre Temperaturabhängigkeit beeinflussen. Nimmt man an, daß bis 7 At.-% Cr 3 3d-Elektronen pro Cr-Atom an das 4d-Band des Pd abgegeben werden, dann besitzt das Cr in der Pd-Legierung mit 10 At.-% bereits wieder 3,2 Elektronen pro Atom in seinem 3d-Band, wobei die s-Elektronenzahl pro Legierungsatom zu 0,6 angenommen ist, und bis 22,5 At.-% Cr nimmt die Zahl der d-Elektronen pro Cr-Atom auf etwa 4 zu; das heißt, bei 10 At.-% liegt die Fermigrenzenergie zwischen den Stellen für die reinen Metalle Ti und V und verlagert sich mit zunehmender Cr-Konzentration in Richtung des V. Bei 22,5 At.-% hat die Fermigrenzenergie etwa die Stelle für V erreicht, allerdings unter der Voraussetzung, daß pro Cr-Atom statt 0,6 ein s-Elektron pro Cr-Atom am das s-Band abgegeben wird, wie dies ja auch bei den Pd-Ti

und Pd  
negative  
Temper  
größere  
weshalb  
von 9,7  
gen wie

1. I  
Konzen  
Bandes  
und Re  
Elektro  
entspri  
Kollekt

2. M  
wobei  
Pd-Git  
Messun  
ausged  
die Ko  
tischen  
meinsa  
Das At  
zentrat  
ionen u

3.  
Löslich  
der D  
Tempe  
Löslich  
in das

4.  
Lücken  
beim  
in Abh  
Tempe  
40 At.  
etwa a

5.  
zeigen  
effekt  
Elekt  
der  $\chi$   
5–10  
weit g



und Pd-V-Legierungen gefunden wurde. Da das reine V ebenfalls einen negativen Temperaturkoeffizienten wie das Pd, aber eine wesentlich geringere Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität und bei höheren Temperaturen größere Suszeptibilitäten als das reine Pd zeigt, wird jetzt auch verständlich, weshalb die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der Pd-Legierungen von 9,75 bis 22,5 At.-% Cr immer mehr abnimmt, die Suszeptibilitäten dagegen wieder größer werden.

### Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Die Elemente Ti, V, Zr, Nb, Mo, Ta und W erniedrigen bei geringen Konzentrationen den Paramagnetismus des Pd durch Auffüllung des  $4d$ -Bandes beim Pd entsprechend der Zahl ihrer Außenelektronen. Allein Cr und Re geben schon bei geringen Konzentrationen weniger  $(n-1)d$ - und  $ns$ -Elektronen an die  $4d$ -Lücken des Pd ab, als es der Zahl ihrer Außenelektronen entspricht. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität läßt sich von der Kollektivelektronentheorie von Stoner und Wohlfarth darstellen.

2. Mn, Fe, Co und Ni bewirken in Pd eine Erhöhung des Paramagnetismus, wobei die Elemente Mn, Fe und Co mit starken eigenen Momenten in das Pd-Gitter eingehen. Bei den Pd-Legierungen mit Fe, Co und Ni wurden die Messungen auf die bei tiefen Temperaturen ferromagnetischen Legierungen ausgedehnt. Auch bei den Pd-Mischkristallen mit Mn, Fe, Co und Ni läßt sich die Kollektivelektronentheorie zur Beschreibung der para- und ferromagnetischen Eigenschaften anwenden. Doch scheint die Vorstellung eines gemeinsamen  $d$ -Bandes der beiden Legierungspartner nicht ganz zuzutreffen. Das Auftreten des Ferromagnetismus schon bei geringen Fe-, Co- und Ni-Konzentrationen wird durch starke Wechselwirkungskräfte zwischen den Zusatzionen untereinander sowie mit dem Pd-Gitter beschrieben.

3. Bei den Pd-Ti-Legierungen nimmt der Paramagnetismus bis zur Löslichkeitsgrenze bei 25 At.-% Ti stetig ab, so daß bei dieser Konzentration der Diamagnetismus überwiegt, was ebenso wie die ständig abnehmende Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität darauf hindeutet, daß an der Löslichkeitsgrenze ein fast vollständiger Übergang der  $3d$ -Elektronen des Ti in das  $4d$ -Band des Pd bzw. in das gemeinsame  $s$ -Band erfolgt ist.

4. Auch bei den Pd-Legierungen mit V findet eine Auffüllung der  $4d$ -Lücken beim Pd statt, die jedoch von dem Aufbau eines eigenen  $3d$ -Bandes beim V überlagert ist. Wie man aus dem Wiederanstieg der Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Konzentration des Zusatzmetalls und dem positiven Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität der Pd-Legierungen mit 33 und 40 At.-% V entnehmen kann, liegt die Fermigrenzenergie  $E_0$  im  $3d$ -Band des V etwa an der Stelle  $Z_d = 3$  wie für das reine Ti.

5. Im Gegensatz zu den Befunden an den Pd-Mischkristallen mit Ti und V zeigen die Pd-Legierungen mit Cr von 20 At.-% an einen magnetischen Temperatureffekt. Da Cr schon bei geringen Konzentrationen in Pd nicht sämtliche  $3d$ -Elektronen zur Auffüllung an die  $4d$ -Lücken des Pd abgibt und das Minimum der  $\chi_A$ -Kurve in Abhängigkeit von der Cr-Konzentration bereits zwischen 5–10 At.-% Cr liegt, ist das  $3d$ -Band des Cr zwischen 10 und 22,5 At.-% so weit gefüllt, daß  $E_0$  bei 22,5 At.-% Cr vermutlich etwa an der Stelle  $Z_d = 4$

wie für das reine V liegt. Dafür spricht auch die Zunahme der Suszeptibilität bei höheren Cr-Konzentrationen und die Abnahme des Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität bei diesen Konzentrationen.

Herrn Prof. Vogt danke ich für sein stetes Interesse und viele anregende Diskussionen und Herrn Prof. Walcher für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Außerdem gilt mein Dank Herrn Dr. Loebich für die Herstellung des größten Teiles der Pd-Legierungen im Degussa-Metall-Labor, Hanau, Herrn Prof. Raub für die Herstellung der Pd-Cr-Legierungen im Forschungs- und Probieramt für Edelmetalle, Schwäbisch-Gmünd, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich auch danken für die Bereitstellung von Mitteln, die den Bau der benutzten Meßanordnung ermöglichten.

Marburg/Lahn, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1958.

Zur  
gemisch  
stellung  
Gasdr  
mischu  
Geschw  
zentrie  
rohr w

Ein  
misch  
ständi  
einer  
Katho  
vorlie  
von d  
diese  
Arbeit  
exper  
handl  
Penn  
Versch  
mit d  
Katho  
zusätz  
Im we  
und v

1)  
2)  
3)  
4)  
5)  
6)

F. Sk

# **Gasentmischungsvorgänge in Gleichstromglimmentladungen <sup>1)</sup>**

Von K. H. Krysmanski

Mit 13 Abbildungen

## **Inhaltsübersicht**

Zur näheren Untersuchung von Entmischungerscheinungen in Edelgasgemischen wurde die Konzentrationsverteilung der Komponenten nach Einstellung des stationären Entmischungszustandes in Abhängigkeit von Gasart, Gasdruck, Stromstärke und Rohrabmessungen bestimmt. Um den zur Entmischung führenden Gastransport näher zu untersuchen, wurde außerdem die Geschwindigkeit gemessen, mit der die ursprünglich an einer Elektrode konzentrierte Zusatzkomponente in Form einer Wolke durch das Entladungsrohr wandert. Die Ergebnisse werden diskutiert.

## **1. Einleitung**

Eine Gleichstromglimmentladung ruft in einem Gasgemisch eine Entmischung hervor. Diese Entmischung führt im allgemeinen nicht zur vollständigen Zerlegung eines Gemisches in seine Komponenten, sondern nur zu einer unterschiedlichen Zusammensetzung im Raum zwischen Anode und Kathode. Nur wenn die eine Gaskomponente in sehr geringer Konzentration vorliegt, ist es zu erreichen, daß ein gewisser Teil des Entladungsrohres frei von dieser Komponente bleibt. Die Zahl der veröffentlichten Arbeiten, die diese Erscheinung behandeln, ist verhältnismäßig gering. Neben älteren Arbeiten<sup>2)3)</sup>, die nur qualitativen Charakter haben, sind hier vor allem die experimentellen Untersuchungen von Skaupy<sup>4)</sup> und die theoretische Behandlung von Druyvesteyn<sup>5)</sup>, die sich unter anderem auf eine Messung von Penning<sup>6)</sup> stützt, zu nennen. Als Ursache für die Entmischung wird die Verschiedenheit der Ionisierungsspannung angesehen, wonach sich das Gas mit der niedrigeren Ionisierungsspannung durch bevorzugte Ionisierung in Kathodennähe anreichert. Daneben fehlte es nicht an Versuchen, andere oder zusätzliche Ursachen für den Entmischungsvorgang verantwortlich zu machen. Im wesentlichen handelt es sich dabei um den Einfluß des Molekulargewichts und um den Druckeffekt, wonach zwischen Anoden- und Kathodengebiet

<sup>1)</sup> Gekürzte Fassung der Dissertation Greifswald 1957.

<sup>2)</sup> E. C. C. Baly, Philos. Mag. **35**, 200 (1893).

<sup>3)</sup> J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. London **58**, 246 (1895).

<sup>4)</sup> F. Skaupy, Z. Physik **2**, 213 (1920); F. Skaupy, Verh. phys. Ges. **18**, 230 (1916); F. Skaupy u. F. Bobek, Z. techn. Physik **6**, 284 (1925).

<sup>5)</sup> M. J. Druyvesteyn, Physica **2**, 255 (1935).

<sup>6)</sup> F. M. Penning, Physica **1**, 763 (1934).

einer brennenden Entladung Druckdifferenzen auftreten, deren Größe von der Gasart abhängig ist. Man sollte erwarten, daß durch den Druckeffekt in einem Gasgemisch eine Entmischung zustande kommt. Vereinzelt wurde dieser Effekt sogar als Hauptursache für die Entmischung angesehen<sup>7) 8)</sup>, während man in der neueren Literatur<sup>9)</sup> den Einfluß des Druckeffekts als unwesentlich betrachtet. Die vorliegende Arbeit hatte zur Aufgabe, die experimentellen Ergebnisse zu überprüfen und zu ergänzen.

## 2. Experimentelle Hilfsmittel

Zur Verwendung kamen Gemische der 5 Edelgase, in handelsüblichen Vorratsbehältern „spektralrein“ bezogen, doch enthielt zumindest das He eine Spur Ne, was erst durch den Entmischungseffekt deutlich nachweisbar wurde. Einzelne Versuche wurden auch mit Hg-Dampf durchgeführt, sowie mit Wasserstoff, der aus technischem Wasserstoff unter Verwendung eines erhitzten Palladiumröhrchens gewonnen wurde.

Für die Entladung wurden 3 Rohre benutzt. Die Abmessungen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Tabelle 1

Rohr	I	II	III
Länge	3,50 m	1,50 m	1,50 m
Durchmesser (innen)	12 mm	7 mm	4,6 mm
Querschnitt	1,13 cm <sup>2</sup>	0,39 cm <sup>2</sup>	0,17 cm <sup>2</sup>

An den Rohrenden befanden sich Erweiterungen zur Aufnahme der becherförmigen Elektroden aus vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen. In die Entladungsröhren waren je zwei Sonden im Abstand von 10 cm eingeschmolzen. Sie dienten zur Messung der Feldstärke in der positiven Säule mit Hilfe eines statischen Voltmeters. Wegen häufiger Änderung der Gasfüllungen und zwecks bequemer Gasdruckbestimmungen blieben die Rohre stets mit der Vakuumapparatur verbunden. Eine zwischengeschaltete Kühlfalle mit flüssiger Luft verhinderte das Eindringen von Hg- und Fettdämpfen.

Die Bestimmung der Gaszusammensetzung erfolgte spektralphotometrisch. Bei genügend geringer Konzentration ist die Intensität einer geeigneten Spektrallinie des Zusatzgases dem Partialdruck streng proportional. Da bei höherer Konzentration Abweichungen auftreten, mußten besondere Untersuchungen über die Abhängigkeit zwischen Linienintensität und Konzentration durchgeführt werden. Zur einwandfreien Anwendung der optischen Methode ist Voraussetzung, daß die Zusatzkomponente ein Gas mit niedrigerer Ionisierungsspannung im Vergleich zum Grundgas ist. Alle Untersuchungen beschränken sich daher auch nur auf diesen Fall.

Zur Intensitätsmessung diente ein Photometer, bestehend aus gasgefüllter Photozelle mit einstufigem Gleichstromverstärker und Lichtmarkengalvanometer als Anzeigegerät. Die Linearität der Anzeige in Abhängigkeit vom Lichtstrom wurde besonders untersucht und bestätigt gefunden. Ohne Umbau

<sup>7)</sup> R. Seeliger, Einf. i. d. Phys. d. Gasentladungen. Leipzig 1934, S. 324.

<sup>8)</sup> N. A. Kapzow, Elektrische Vorgänge in Gasen u. im Vakuum. Berlin 1955, S. 387.

<sup>9)</sup> Handbuch der Physik, herausgg. v. S. Flügge, Bd. XXII, S. 195 (1956).

oder Umschaltung ließen sich Intensitäten in einem Bereich von 3–4 Zehnerpotenzen erfassen. Dazu dienten Schlitzblenden, die vor die Photometeröffnung geschoben werden konnten, und die sich wie 1:3:8:30 in ihren wirklichen Öffnungen verhielten.

Zur Aussonderung geeigneter Spektrallinien diente vorwiegend eine passend zusammengestellte Filterkombination von Schott-Farbläsern. Beispielsweise war für den Nachweis von Kr in He oder auch in Ne eine Kombination bestehend aus den Filtern VG 3 (1 mm), VG 11 (2 mm), BG 35 (2 mm) und OG 5 (2 mm) geeignet. Der Durchlaßbereich erstreckte sich von 5500 bis 5650 Å.

Für den Ne-Nachweis in He dienten die Filter RG 2 und VG 12 mit einem Durchlaßbereich von 6200 bis 6400 Å. Diese Filterkombination ließ aber noch ganz schwach die rote He-Linie 6678 Å durch. Während sich in einigen Fällen verschiedene Spektrallinien des Zusatzgases durch entsprechende Filter aussondern ließen, gelang es nicht immer, befriedigende Filterkombinationen zu finden, so daß ein Monochromator benutzt werden mußte. Verschiedene Linien desselben Gases ergaben bei der Untersuchung mit dem Monochromator keine nennenswerten Abweichungen. Sonst wurde der Monochromator wegen seiner etwas unbequemen Handhabung und der geringen Helligkeit nur zu Kontrollmessungen herangezogen.

Da die Meßergebnisse auf Gasdichten bezogen wurden, waren die benutzten Stromstärken relativ gering, um die Fehlergrenze infolge unsicherer Temperaturbestimmung möglichst klein zu halten.

### 3. Der stationäre Entmischungszustand

Füllt man das Entladungsrohr mit einem Gemisch zweier Gase, so ist beim Zünden der Entladung, vorausgesetzt die Durchmischung war gleichmäßig, zunächst eine einheitliche Beschaffenheit der positiven Säule in bezug auf Helligkeit und Farbe zu beobachten. Nach einer gewissen Zeit, die sich je nach Gasart, Druck, Stromstärke, Rohrquerschnitt und Rohrvolumen von wenigen Sekunden bis auf viele Stunden erstrecken kann, ist die Entmischung mit bloßem Auge zu erkennen, wenn der ursprüngliche Partialdruck des Zusatzgases nicht zu hoch war. Die Beobachtung durch geeignete Farbfilter steigert den Farb- und Helligkeitskontrast oft erheblich.

Abb. 1 zeigt die photometrisch gemessene Intensität der grünen Kr-Linie in einer He-Kr-Mischung in Abhängigkeit vom Kathodenabstand für verschiedene Stromstärken jeweils nach Erreichen des stationären Zustandes.

Bestimmt man aus diesen Intensitätskurven die dazugehörige Konzentrationsverteilung der Zusatzkomponente, so zeigt sich, daß die Konzentrations-

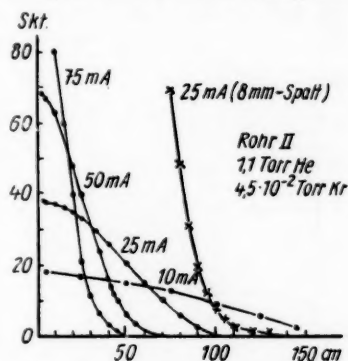


Abb. 1. Intensitätsverlauf der grünen Kr-Linie in Abhängigkeit vom Kathodenabstand

änderung  $\frac{dN}{dx}$  längs der Entladungsstrecke in einem großen Bereich, und zwar im Gegensatz zu den Intensitätskurven bis zur Kathode hin, linear ver-

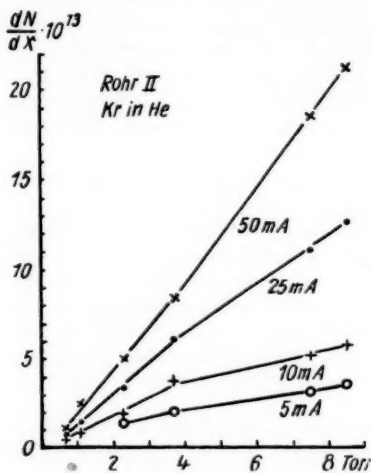


Abb. 2. Abhängigkeit der Entmischung vom Druck bei verschiedenen Stromstärken

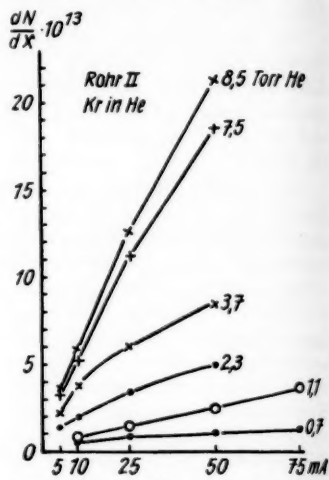


Abb. 3. Abhängigkeit der Entmischung von der Stromstärke bei verschiedenen Gasdrücken

läuft, was eine Berechnung erheblich vereinfacht. Dieser Sachverhalt wird auch dadurch bestätigt, daß bei Erhöhung des Partialdrucks die Kurve sich

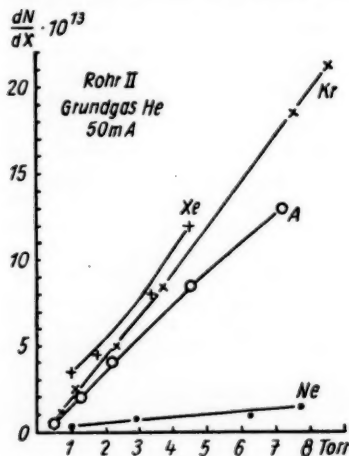


Abb. 4. Entmischung für verschiedene Zusatzgase in He

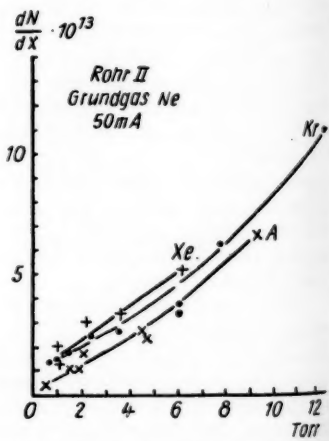


Abb. 5. Entmischung für verschiedene Zusatzgase in Ne

unter  
einen  
schließ  
W  
den Io  
Bereich  
Das Ü  
ganz  
Partia  
kennze  
druck  
10<sup>-2</sup> T  
Gesam  
hängig  
De  
änderu  
sucht.  
Zusatz  
aus d  
unter  
digen  
leicht  
für die  
Über o  
reich g  
Tab. 2  
Bei  
etwas  
Strom

Rohr	i
150	
100	
50	
25	
Ga	

dem F  
mischu  
Ebo  
kennen

und einen Betrag, der diesem Partialdruck proportional ist. In Richtung Anode schließt sich daran ein Bereich exponentiellen Konzentrationsabfalls.

Während im linearen Bereich der Ionenstrom praktisch vollständig von den Ionen der Zusatzkomponente getragen wird, überwiegt im exponentiellen Bereich die Zahl der Grundgasionen.

Das Übergangsgebiet wird durch einen ganz bestimmten dort herrschenden Partialdruck der Zusatzkomponente gekennzeichnet. Dieser kritische Partialdruck liegt in der Größenordnung von  $10^{-2}$  Torr und ist von der Gasart, dem Gesamtdruck und der Stromdichte abhängig.

Der Bereich linearer Konzentrationsänderung wurde ausführlich untersucht. Da sich die Konzentration des Zusatzgases  $N \left( \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3} \right)$  an der Kathode aus dem ursprünglichen Partialdruck unter Berücksichtigung der notwendigen Korrekturen verhältnismäßig leicht errechnen läßt, wurde  $\frac{dN}{dx}$  als Maß für die Größe der Entmischung gewählt. Über die Meßergebnisse für diesen Bereich geben die Abb. 2, 3, 4, 5, 6 und Tab. 2 Auskunft.

Bei der Tabelle ist zu bemerken, daß die Stromdichten und Gesamtdrucke etwas unterschiedlich sind. Man erkennt aber, daß die Entmischung von der Stromdichte unabhängig, bei gleicher Stromstärke also umgekehrt proportional

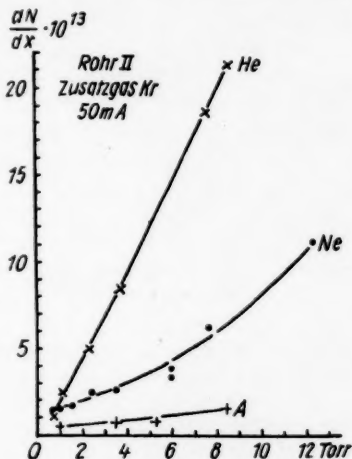


Abb. 6. Entmischung von Kr in verschiedenen Grundgasen

Tabelle 2

Rohr I ( $q = 1,13 \text{ cm}^2$ )			Rohr II ( $q = 0,39 \text{ cm}^2$ )			Rohr III ( $q = 0,17 \text{ cm}^2$ )		
$i$	$j$	$\frac{dN}{dx}$	$i$	$j$	$\frac{dN}{dx}$	$i$	$j$	$\frac{dN}{dx}$
150	133	18,2	50	130	21,2	25	150	23,4
100	89	11,6	25	65	12,6	10	60	12,8
50	44	7,1	10	26	5,9	5	30	6,9
25	22	4,3	—	—	—	—	—	—

Gasdruck 7,3 Torr

8,5 Torr

8 Torr

( $i$  in mA,  $j$  in  $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ ,  $\frac{dN}{dx}$  in  $\frac{\text{Atome}}{\text{cm}^4} \cdot 10^{13}$ )

dem Rohrquerschnitt ist. Den Abbildungen entnimmt man, daß die Entmischung proportional der Stromstärke und dem Gasdruck ist.

Ebenso läßt sich die Abhängigkeit der Entmischung von der Gasart erkennen.



An den Bereich linearer Konzentrationsänderung schließt sich in Richtung Anode der Bereich exponentieller Abnahme. Photometrisch läßt sich dabei eine Konzentrationsabnahme feststellen, die einem Partialdruck von etwa  $10^{-2}$  bis  $10^{-4}$  Torr entspricht. Dabei bereiten die geringen Konzentrationen meßtechnisch wegen des störenden Einflusses von fremden Spektrallinien und der Fluoreszenz der Glaswand größere Schwierigkeiten. Dazu kommt noch der Umstand, daß an der Glaswand adsorbierte Atome erst nach und nach in die Entladungsbahn eintreten. Dieser Prozeß ist auch nach mehrstündigem Brennen nicht abgeschlossen. Die Ergebnisse verschiedener Meßreihen weisen Abweichungen bis zu 40% auf. Bei den in Abb. 1 dargestellten Messungen beträgt die Strecke, auf der die Intensität jeweils auf  $\frac{1}{e}$  sinkt, für 75 mA 8 cm, für 50 mA 9 cm, für 25 mA 11 cm und für 10 mA etwa 25 cm. Diese Strecke ist allgemein ungefähr proportional der Wurzel des Rohrquerschnittes und umgekehrt proportional der Wurzel aus Stromstärke und Gesamtdruck. Sie ist außerdem um so kürzer, je mehr sich die Ionisierungsspannungen von Grund- und Zusatzgas unterscheiden. Der exponentielle Abfall ist daher in He für Kr etwa 5–10mal stärker als für Ne.

Die Frage, ob für die Abhängigkeit der Entmischung von der Gasart die Ionisierungsspannung oder das Molekulargewicht die entscheidende Rolle spielt, läßt sich, solange man sich nur auf Edelgase beschränkt, auf Grund derartiger Messungen nicht beantworten. Eine Möglichkeit zur Klärung würden Gase bieten, die sich nur in der Ionisierungsspannung oder nur im Molekulargewicht unterscheiden. Die eine Bedingung wird von Isotopengemischen erfüllt. Für Edelgase sind in dieser Hinsicht nur negative Ergebnisse bekannt geworden<sup>10)</sup>. Die dort beschriebene Entmischung von schwerem und leichtem Wasserstoff ist aber auf sekundäre Prozesse, die mit der Dissoziation und der Wiedervereinigung zusammenhängen, zurückzuführen.

Untersuchungen über die Entmischung bei Verwendung von Molekulgasen bringen daher zusätzliche Komplikationen mit sich. In der Entladung bilden sich Molekülionen und Atomionen mit verschiedener Masse und Ionisierungsparametern abhängig ist. Trotzdem läßt sich sagen, daß für die Ausbildung des stationären Entmischungszustandes das Molekulargewicht nur von untergeordneter Bedeutung sein kann, wofür nicht nur die fehlgeschlagenen Versuche zur Isotopentrennung sprechen. Verunreinigungen, wie sie bei ungenügender Entgasung des Entladungsrohres oder bei Fortlassen der Kühlfälle zu beobachten sind, wandern in einer Grundgasfüllung von He oder Ne stets zur Kathode, teilweise auch in A oder Kr. Messungen mit  $H_2$  als Zusatzkomponente in He oder Ne zeigen ein dem A ähnliches Verhalten. (Auch lassen sich A- $H_2$ -Gemische nicht trennen.)

Gase mit kleinerem Molekulargewicht weisen zwar eine größere Ionenbeweglichkeit auf, was einen entsprechend größeren Teilchenstrom zur Folge hat, im gleichen Maße ist aber die der Entmischung entgegenwirkende Diffusionsströmung größer, so daß sich die Einflüsse des Molekulargewichts kompensieren.

<sup>10)</sup> W. Groth u. P. Harteck, Naturwiss. 22, 390 (1939).

#### 4. Der zur Entmischung führende Gastransport

Im stationären Entmischungszustand sind die beiden genannten Teilchenströme gleich groß. Während sich die durch das Konzentrationsgefälle hervorgerufene Diffusionsströmung bequem erfassen läßt, bedarf der Gastransport einer Zusatzkomponente mit niedrigerer Ionisierungsspannung einer näheren Untersuchung. Zu diesem Zweck wurde die Wanderungsgeschwindigkeit gemessen, mit der die ursprünglich an einer Elektrode konzentrierte Zusatzkomponente in Form einer Wolke durch das Entladungsrohr wandert. Bei Ne-Füllung mit Hg-Dampf ließ sich eine etwa 50 cm lange blau-leuchtende Hg-Wolke mit verwaschenen Rändern in der in den übrigen Teilen des Entladungsrohrs rotleuchtenden Entladung beobachten. Im allgemeinen mußte aber der Durchgang des Wolkenmaximums an den einzelnen Rohrstellen photometrisch verfolgt werden. Trägt man die Zeiten der Maximumdurchgänge an den einzelnen Rohrstellen gleichzeitig für mehrere Stromstärken auf, so lassen sich die Geschwindigkeiten sofort aus der Steigung der so gewonnenen Kurven ablesen (Abb. 7, 8). Wie man erkennt, ist die Wanderungsge-

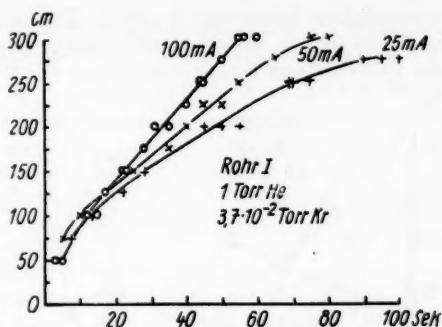


Abb. 7. Zeitpunkte der Maximumdurchgänge an verschiedenen Rohrstellen. Nach oben ist der Abstand von der Kathode aufgetragen

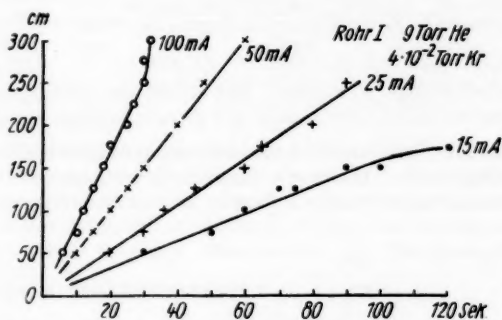


Abb. 8. Wie Abb. 7, nur bei höherem Druck aufgenommen

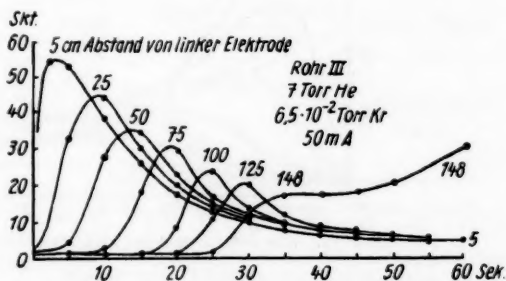


Abb. 9. Zeitlicher Intensitätsverlauf der grünen Kr-Linie an verschiedenen Rohrstellen. Die Angabe des Kr-Partialdruckes bezieht sich auf die ursprüngliche Rohrfüllung. Während der Wanderung ist der Partialdruck selbst im Maximum erheblich geringer. 30 Skalenteile entsprechen etwa einem Kr-Partialdruck von  $2 \cdot 10^{-2}$  Torr

schwindigkeit keineswegs konstant. Die besonders bei niedrigen Gasdrucken zu beobachtende höhere Geschwindigkeit zu Beginn der Wanderung ist auf die Überlagerung mit der durch das Konzentrationsgefälle hervorgerufenen

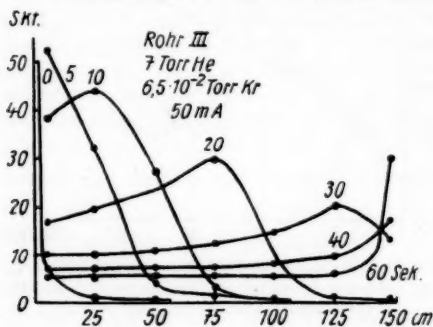


Abb. 10. Örtlicher Intensitätsverlauf zu verschiedenen Zeitpunkten nach Beginn der Wanderung

rücksichtigt zu werden. Der Anteil der Diffusion kann aber bei Versuchen mit niedrigen Gasdrucken und kleinen Stromstärken beträchtlich sein (Abb. 11).

Die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen sind in den Abb. 12 und 13 dargestellt. Da sich die einzelnen Parameter der Entladung nicht unabhängig voneinander variieren lassen, ist die Auswertung nicht ganz einfach. Unter

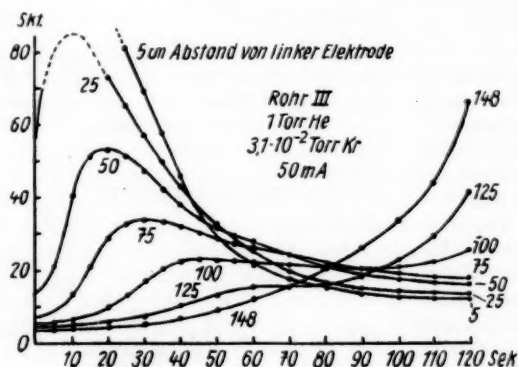


Abb. 11. Wie Abb. 9, nur bei niedrigem Druck aufgenommen

der Voraussetzung, daß innerhalb der Wolke der Gastransport der Zusatzkomponente ausschließlich in Form von Ionen erfolgt, läßt sich die Teilchenstromdichte  $s$  darstellen als Produkt der Konzentration  $n_+$  der positiven Ionen des Zusatzgases und der mittleren Geschwindigkeitskomponente  $v_z$  in Feldrichtung (Driftgeschwindigkeit). Da aber nach und nach alle Teilchen

Diffusionsströmung zurückzuführen. Nur wenn das an einer Rohrstelle beobachtete zeitliche Konzentrationsmaximum zugleich ein örtliches ist, fällt der Anteil der Diffusion weg. Zur näheren Untersuchung wurde die zeitliche Konzentrationsverteilung während der Wanderung an den einzelnen Rohrstellen untersucht (Abb. 9). Durch Umzeichnung gewinnt man hieraus die örtliche Konzentrationsverteilung (Abb. 10). Bei der hier dargestellten Wanderung braucht also die Diffusionsströmung nicht be-

des Zu  
Teilch

Aus s  
lichkei  
bis 10  
Wande  
sind o  
keiten  
nügen  
meist  
der  
wurde  
scheid  
Korre  
die ra  
strom  
gen.  
haben  
rakter

Die  
gleich  
die Ga  
daher  
Partia  
ponen  
Konze  
gesch  
höher  
auch  
N nin  
gesch  
infolg  
nunge  
Wolke  
der W  
gibt s  
liche V  
keit.  
runge  
der vo  
hängig  
stütze  
Da da  
Entlac  
die I  
Zusat  
digkei  
Einflu

des Zusatzgases als Ionen an der Bewegung teilnehmen, ergibt sich bei gleicher Teilchenstromdichte eine erheblich geringere Wanderungsgeschwindigkeit  $u_w$ .

Aus  $s = n_+ \cdot u_i = N \cdot u_w$  folgt  $u_w = \frac{n_+}{N} u_i = \frac{n_+}{N} \cdot b_+ \cdot E$ . Die aus Beweglichkeit  $b_+$  und Feldstärke  $E$  zu errechnende Driftgeschwindigkeit ist  $10^3$ .

bis  $10^4$ mal größer als die gemessene Wanderungsgeschwindigkeit. Leider sind die Werte für die Beweglichkeiten in Gasgemischen nicht mit genügender Sicherheit bekannt, zumal meist nur Wert auf die Bestimmung der Anfangsbeweglichkeit gelegt wurde, die hier offenbar nicht entscheidend ist. Auch müßten noch Korrekturen angebracht werden, die die radiale Träger- und Teilchenstromdichteverteilung berücksichtigen. Die folgenden Betrachtungen haben daher nur qualitativen Charakter.

Die Ionenkonzentration ist um den gleichen Faktor ( $10^3$  bis  $10^4$ ) kleiner als die Gaskonzentration der Zusatzkomponente. Das Verhältnis  $n_+ : N$  bestimmt daher maßgeblich die Wanderungsgeschwindigkeit. Oberhalb des kritischen Partialdruckes stammen die Ionen praktisch nur noch von der Zusatzkomponente.  $n_+$  ist fast nur von der Stromstärke abhängig, woraus bei konstanter Konzentration  $N$  Proportionalität zwischen Stromstärke und Wanderungsgeschwindigkeit folgt. Mit

höherem Partialdruck, also auch größerer Konzentration  $N$  nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit ab. Da sich infolge der Diffusionserscheinungen der Partialdruck im Wolkenmaximum im Verlauf der Wanderung verringert, ergibt sich auch keine einheitliche Wanderungsgeschwindigkeit. Parallelgehende Änderungen der Feldstärke und der vom Zumischungsgrad abhängigen Beweglichkeit unterstützen noch die Wirkung. Da das Grundgas sowohl die Entladungsfeldstärke als auch die Ionenbeweglichkeit des

Zusatzgases beeinflußt, beobachtet man in He größere Wanderungsgeschwindigkeiten als in Ne und A. Dagegen ist in diesem Bereich ein unmittelbarer Einfluß der Ionisierungsspannungen nicht vorhanden.

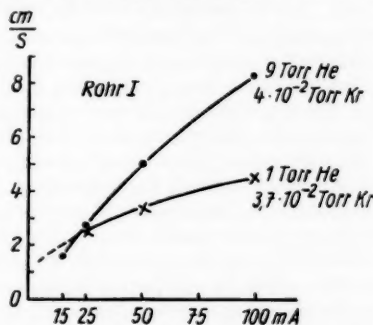


Abb. 12. Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der Stromstärke bei verschiedenen Gasdrücken

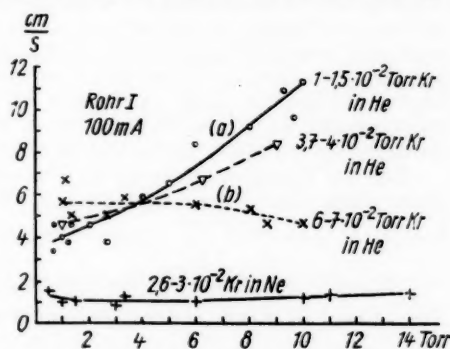


Abb. 13. Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit vom Gasdruck bei verschiedenen Partialdrücken der Zusatzkomponente. Vergleich der Geschwindigkeiten in He und in Ne

Die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der Zusatzgasart sollte sich lediglich auf die Ionenbeweglichkeit zurückführen lassen. Wegen der beschränkten Rohrlänge konnte die Zusatzgaskonzentration nicht zu hoch gewählt werden, so daß sich nicht mit Sicherheit angeben läßt, ob der kritische Partialdruck während der Wanderung bei allen Gasen überschritten war. Die zu erwartende Abhängigkeit wurde jedenfalls nicht gefunden. Vom Gasdruck ist die Wanderungsgeschwindigkeit in He unabhängig, da die Entladungsfeldstärke mit steigendem Gasdruck zunimmt, während die Ionenbeweglichkeit abnimmt (Kurve b, Abb. 13).

In der Nähe des kritischen Partialdruckes hat die Wanderungsgeschwindigkeit ihr Maximum. Die Geschwindigkeitsabnahme mit weiter sinkender Konzentration trotz zunehmender Feldstärke deutet darauf hin, daß die Zahl der gebildeten Zusatzgasionen (und damit  $n_+$ ) stärker abnimmt als der jeweiligen Konzentration  $N$  entspricht. Bei gleicher Konzentration  $N$  ist  $n_+$  um so größer je mehr sich die Ionisierungsspannungen unterscheiden, woraus sich für He als Grundgas und für Xe als Zusatzgas die höchste Geschwindigkeit ergibt. Daß die schweren Edelgase mit ihrer niedrigen Ionisierungsspannung am schnellsten wandern, zeigt wie gering hier der Einfluß der Ionenbeweglichkeit im Vergleich zur relativen Ionisierungswahrscheinlichkeit ist. Sogar  $H_2$  wandert langsamer als Kr, aber etwas schneller als A. Ne wandert in He besonders langsam, was auch in der längeren Einstelldauer eines stationären Entmischungszustandes zum Ausdruck kommt. Für Ne entfällt nämlich die sonst noch zusätzliche Ionisierungsmöglichkeit durch metastabile He-Atome.

Die Geschwindigkeitszunahme bei sehr geringer Konzentration mit steigendem Gasdruck (Kurve a, Abb. 13) erklärt sich folgendermaßen: Änderung der Beweglichkeit und der Feldstärke kompensieren sich wieder gegenseitig in ihrem Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit. Bei niedrigen Gasdrücken ist der Einfluß der Diffusion, der besonders bei kurzen Wolken ein stärkeres Abflachen des Wolkenmaximums zur Folge hat, sehr groß. Daher wird der kritische Partialdruck im Wolkenmaximum während der Wanderung schnell unterschritten, so daß sich eine kleine Durchschnittsgeschwindigkeit ergibt. Bei höheren Gasdrücken bleibt die Wolke besser zusammen, so daß dann mit dem kritischen Partialdruck im Wolkenmaximum eine hohe Wanderungsgeschwindigkeit beobachtet werden kann.

Daß der Gastransport durch Ionenbewegung ausreichend erklärt werden kann, zeigt eine Überschlagsrechnung. Bei einer mittleren Kr-Konzentration  $N = 6 \cdot 10^{14} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}$  (einem Partialdruck von  $2 \cdot 10^{-2}$  Torr entsprechend) ergab sich eine Wanderungsgeschwindigkeit von  $u_w = 4,7 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ . Das entspricht einem auf den Ionenstrom entfallenden Stromdichteanteil  $j_+ = e \cdot n_+ \cdot u_i = e \cdot N \cdot u_w = 0,45 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ , während die gesamte Stromdichte  $300 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  betrug. ( $e$  = Elementarladung.)

Der Druckeffekt scheidet als Ursache der Entmischung völlig aus. Nach Rüttenauer<sup>11)</sup> ist die Druckdifferenz in A doppelt so hoch wie die in Ne, so daß sich in einem Ne-A-Gemisch A an der Anode anreichern müßte, was

<sup>11)</sup> A. Rüttenauer, Z. Physik 10, 269 (1922).

der Erfahrung widerspricht. Während der Druckeffekt nur bei niedrigen Gasdrucken zu beobachten ist, wird die Entmischung mit steigendem Druck wirksamer. Nach Riesz und Dieke<sup>12)</sup> nimmt die Entmischungsfähigkeit auch bei 30 Torr Gasdruck noch zu.

### 5. Anwendung des Entmischungseffekts

Obwohl bereits Skaupy darauf hingewiesen hat, daß der Entmischungseffekt zur Reinigung von Gasen angewandt werden kann, wurde nur selten Gebrauch davon gemacht. Gerade die Trennung von Edelgasgemischen führt bei den üblichen Verfahren nicht immer zu dem gewünschten Reinheitsgrad. Handelsübliches „spektralreines“ He enthält immer Spuren von Ne in einem Anteil von etwa  $1:2 \cdot 10^{-4}$ . Hier kann der Entmischungseffekt mit Erfolg angewandt werden. Nach Riesz und Dieke kann diese Reinigungsmethode auch dazu benutzt werden, die Reinheit während der Entladung aufrechtzuerhalten, d. h. Verunreinigungen, die von Glaswänden und Metallteilen abgegeben werden oder auch durch Undichtigkeiten in die Anlage eindringen, zu beseitigen. Zu diesem Zweck wird an geeigneter Stelle ein zusätzliches Entmischungsrohr mit dem eigentlichen Entladungsrohr in Verbindung gebracht, das die Verunreinigungen laufend wegpumpt, wenn die Hilfsentladung brennt.

Die durchgeführten Untersuchungen gestatten unter anderem eine Abschätzung der Vorbedingungen, unter denen eine Reinigung erfolgreich verläuft.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Dr. W. Schallreuter.

<sup>12)</sup> R. Riesz u. G. H. Dieke, J. Appl. Phys. **25**, 196 (1954).

Greifswald, Physikalisches Institut der Ernst-Moritz-Arndt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1958.



# Über die magnetischen Eigenschaften dünner elektrolytisch hergestellter Nickelschichten<sup>1)</sup>

Von W. Ruske

Mit 8 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Im Schichtdickenbereich von 20 bis  $2 \cdot 10^4$  Å wurden die Hystereseschleifen zahlreicher elektrolytisch hergestellter Einfach- und Mehrfachschichten mit Hilfe eines registrierenden Fluxmeters aufgenommen. Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag dabei auf der Vermeidung bzw. Trennung der verschiedenen Einflüsse auf die magnetischen Eigenschaften dünner Schichten, um die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Schichtdicke allein diskutieren zu können.

## 1. Einleitung

In letzter Zeit sind die Eigenschaften ferromagnetischer dünner Schichten in steigendem Maße zum Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen<sup>2)</sup> geworden. Die Ergebnisse der Experimente werden hierbei von mehreren Parametern (Unterlagenbeschaffenheit, Schichtstruktur, Schichtdicke, innere Spannungen, Wärmebehandlung usw.) bestimmt, deren Einfluß nicht immer getrennt worden ist. Das Zusammenwirken aller dieser Faktoren bedingt Schichtdickenabhängigkeiten der magnetischen Kennwerte, die teilweise stark voneinander abweichen<sup>3)</sup>. In der vorliegenden Arbeit wurde daher besonderer Wert darauf gelegt, unter definierten Verhältnissen Schichten mit reproduzierbaren Eigenschaften herzustellen und die verschiedenen Einflüsse, sowohl die bei der Herstellung als auch die bei einer Weiterbehandlung der Proben, zu studieren.

## 2. Herstellung definierter Schichten

Durch Verwendung eines geeigneten „einfachen“ Nickelbades (Zusammensetzung: 100 g/l Nickelsulfat, 50 g/l Nickelammonsulfat, 10 g/l Natriumchlorid, 15 g/l Borsäure) wurde erreicht, daß die Schichten gleichmäßig und

<sup>1)</sup> Auszug aus der Diplomarbeit des Verfassers, Jena 1957.

<sup>2)</sup> Zusammenfassende Darstellungen über die magnetischen Eigenschaften dünner Schichten mit ausführlichen Literaturhinweisen erschienen von H. Mayer, „Physik dünner Schichten“, Teil II, Wiss. Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1955, S. 324ff., und M. A. Colombani, Mem. Sci. phys., Fasc. 58, 1954.

<sup>3)</sup> Auf Arbeiten, die mit den eigenen Untersuchungen in unmittelbarem Zusammenhang stehen, wird in Abschn. 5 näher eingegangen.



weitgehend fremdstofffrei waren<sup>4)</sup>. Nur Wasserstoff ist ein ständiger Begleiter beim Niederschlagen der Metalle der Eisengruppe (Fe, Ni, Co)<sup>5)</sup>. Oxydationsmittel wurden dem Ni-Bad nicht zugesetzt, da die Stromausbeute eines solchen Bades inkonstant ist<sup>6)</sup>. Die auf den sorgfältig polierten Cu-Unterlagen niedergeschlagenen Ni-Schichten reproduzierten den Hochglanz bis zu Schichtdicken der Größenordnung  $10^4 \text{ \AA}$  und wurden erst dann zusehends matter.

Sehr dünne Ni-Schichten wurden als Mehrschichtsysteme mit Cu-Zwischenlagen untersucht. Die Cu-Zwischenlagen wurden ebenfalls elektrolytisch aus einem cyanidischem Bad, dem eine geringe Menge Bleiazetat als Glanzzusatz zugegeben worden war, oder aus einem sauren Glanzkupferbad abgeschieden. Um bei Mehrschichtsystemen jede Schicht unter möglichst gleichen Bedingungen herzustellen, wurde eine automatische Wechselbadgalvanisieranlage<sup>7)</sup> benutzt. Dadurch wird die Streuung der Verweilzeiten einer Probe in den einzelnen Bädern vor, während und nach der Elektrolyse, die Streuung der Transportzeiten von einem Bad ins andere usw. stark verringert. Daher werden eine mögliche Wiederauflösung der Schichten nach dem Ausschalten des Badstromes (oder eine Oxydation der Schichten) für die einzelnen Schichten eines Systems gleich groß.

Eine Oxydation der Schichten dürfte aber kaum in Erscheinung getreten sein, da die Proben während ihres kurzen Transports immer feucht waren. Als nachträglichen Oxydationsschutz erhielt jede Probe unmittelbar nach ihrer Herstellung eine genügend dicke Cu-Schutzschicht.

Um eine möglichst homogene Stromdichteverteilung und damit eine gleichmäßige Schichtdicke über die ganze Probe zu erreichen, wurden zylindrische Proben (Durchmesser: 6 mm) und dementsprechend auch zylindrische Bäder verwendet. In diesem Falle ist eine Schichtdickenvarianz nur noch in axialer Richtung zu erwarten, die durch eine Auffüllung des Elektrolyten bei entsprechender Abdeckung des oberen Teils der Probe mit Lack weiter herabgesetzt werden kann. Im günstigsten Fall ist die Schichtdickenvarianz im mittleren interessierenden Teil der Probe kleiner als  $\pm 2\%$ .

Die Schichtdicke wurde aus den Faradaygesetzen berechnet, wobei die Stromausbeute experimentell bestimmt wurde, bei den dicken Einfachschichten ( $d_{\text{Ni}} > 5000 \text{ \AA}$ ) durch Wägung, bei den Mehrschichtsystemen durch chemische Analyse. Es zeigte sich, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen sich nach dem Einschalten des Badstromes die Stromausbeute erst allmählich auf ihren Endwert (nach ungefähr 10 s) von nahezu 100 % einstellt. Unter der Voraussetzung, daß auch bei den dünnen elektrolytischen Ni-Schichten die Dichte des kompakten Nickels erreicht wird, beträgt die Genauigkeit für die mit Hilfe der quantitativen chemischen Analyse bestimmten mittleren Schichtdicken  $\pm 2\%$ .

<sup>4)</sup> „Galvanotechnik“ (früher Pfanhauser), Akad. Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G., 9. Aufl., Leipzig 1949, S. 464ff.

<sup>5)</sup> H. Fischer, „Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen“ Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954, S. 201.

<sup>6)</sup> „Galvanotechnik“ (siehe Anmerkung 4), S. 551.

<sup>7)</sup> Nähere Beschreibung siehe W. Ruske, Diplomarbeit, Jena 1957.

### 3. Meßplatz zur Messung der magnetischen Eigenschaften

Die Hystereseschleifen wurden mit Hilfe eines registrierenden Fluxmeters<sup>8)</sup> aufgenommen. Ein Gerät dieser Art, bei dem die Induktionsspannungen in einem gegengekoppelten Photozellenverstärker elektrisch integriert und als Vertikalauslenkung in einem Koordinatenschreiber<sup>9)</sup> registriert werden, wurde im hiesigen Institut von H. Gengnagel<sup>10)</sup> entwickelt. Bei gleichzeitiger zum Feldstrom proportionaler Horizontalauslenkung des schreibenden Lichtpunktes ist eine Messung der statischen Hystereseschleife in wenigen

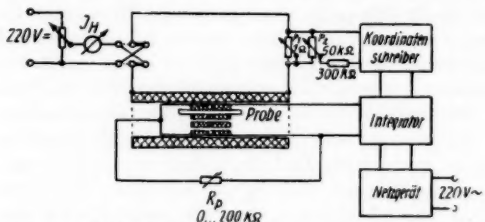


Abb. 1. Schaltbild des Meßplatzes zur Aufnahme statischer Hystereseschleifen mit Hilfe eines registrierenden Fluxmeters

Minuten möglich. Der Luftfluß wurde durch die entgegengesetzte Hintereinanderschaltung zweier fast gleicher Induktionsspulen und einen hochohmigen Außenwiderstand  $R_p$  kompensiert. Die gegenseitige Anordnung beider Spulen im homogenen Teil der Feldspule zeigt Abb. 1.

### 4. Einflüsse auf die magnetischen Eigenschaften dünner Schichten

#### 4.1 Einflüsse einer Wärmebehandlung

Elektrolytisch hergestellte Ni-Schichten weisen hohe innere Spannungen auf<sup>11)</sup>. Der in den Schichten vorliegende Zwangszustand läßt sich schon bei

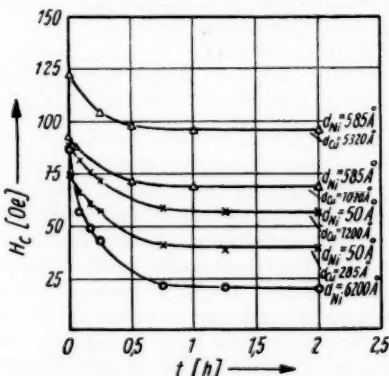


Abb. 2. Abhängigkeit der Koerzitivkraft von der Temperzeit ( $T = 200^\circ \text{C}$ ) für 4 verschiedene Mehrfachsichtsysteme und eine dicke Einfachschicht

der relativ niedrigen Temperatur von  $200^\circ \text{C}$  rasch beseitigen; denn nach einer Stunde ändert sich die Form der Hystereseschleifen bei einer weiteren Wärmebehandlung der Proben nur noch unmerklich. Lediglich bei den dünnen Schichten überlagert sich ein Langzeiteffekt, der die Sättigung und die Remanenz weiterhin beeinflusst, die Koerzitivkraft dagegen kaum. Da als Kriterium für die abgeschlossene thermische Erholung die Konstanz der magnetischen Eigenschaften (für die dünnen Schichten die der Koerzitivkraft) angesehen werden kann, ist aus Abb. 2 zu entnehmen, daß für Schichten unterhalb  $10^4 \text{ Å}$  Dicke

<sup>8)</sup> R. F. Edgar, Electr. Engng. **56**, 805 (1937).

<sup>9)</sup> W. Andrä, Feingerätetechnik **5**, 438 (1956).

<sup>10)</sup> H. Gengnagel, Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>11)</sup> H. Fischer (siehe Anmerkung 5), S. 560ff.

die Erholungsdauer bei  $T = 200^\circ \text{C}$  ungefähr eine Stunde beträgt. Vorsichtshalber wurden aber alle Proben mindestens 1,5 h getempert. In Zweifelsfällen schloß sich daran eine zusätzliche Temperung von einer halben oder einer Stunde an. Die Temperung aller Proben geschah in einem Vakuum von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  Torr.

Um einige Schlüsse über die in den ungetemperten Proben vorliegenden Spannungsverhältnisse ziehen zu können, ist eine weitgehende Kenntnis der restlichen Temperatureinflüsse erforderlich. Hierzu gehört z. B. die gegenseitige Diffusion der Ni- und Cu-Atome. An dicken Einzelschichten bei  $T = 630^\circ \text{C}$  durchgeführte Diffusionsuntersuchungen bestätigen die Vermutung, daß der oben erwähnte Langzeiteffekt auf Diffusionseinflüsse zurückgeführt werden kann. (Siehe Abschnitt 5.2.) Auch ist durch das Tempern eine Änderung der Schichtstruktur möglich. (Siehe 5.2.)

## 4.2 Struktureinflüsse

### 4.2.1 Einfluß der Cu-Unterlage

In Abb. 3 sind die Schleifen zweier Mehrfachsichtsysteme verglichen, die sich in der Struktur der Unterlagen unterscheiden; denn die Cu-Niederschläge aus dem sauren Bad fallen grobkörniger als die aus dem cyanidischen Bad aus. Auffallend ist der große Unterschied der Koerzitivkräfte. Die starke Beeinflussung der strukturmempfindlichen Koerzitivkraft durch die Natur der Cu-Zwischenlagen kann dadurch erklärt werden, daß die aus dem verwendeten „einfachen“ Ni-Bad niedergeschlagenen Schichten orientiert auf der vorgegebenen Substratfläche aufwachsen, wie von Reimer<sup>12)</sup> an von ihren Unterlagen abgelösten Ni-Schichten elektronenmikroskopisch gezeigt worden ist. Die Cu-Niederschläge — sowohl aus dem sauren als auch aus dem cyanidischen Bad — setzen bei den verwendeten Stromdichten von 60 bzw.  $3,75 \text{ mA/cm}^2$  die Grundmetallstruktur nicht fort<sup>13)</sup>. Daher ist gewährleistet, daß die Struktur jeder Ni-Schicht eines Systems die gleiche ist; denn jede Ni-Schicht eines Systems findet die gleiche nur durch die Bedingungen des Cu-Bades vorgegebene Struktur vor.

Die kleinere Remanenz des Schichtsystems II dürfte seiner größeren Rauigkeit zugeschrieben werden; denn Untersuchungen über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit ergaben, daß Schichten, die auf gebeizten Cu-

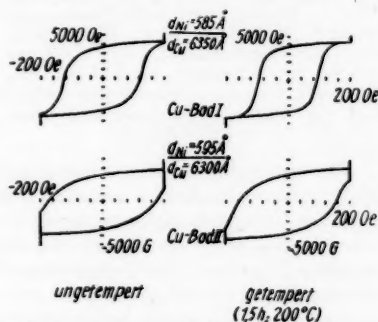


Abb. 3. Einfluß der Unterlage infolge verschiedener Strukturen der Cu-Zwischenlagen. (Cu-Bad I: Cyan. Bad des VEM Galvanotechnik Leipzig mit einem Zusatz von 185 mg/l Bleiazetat,  $i = 3,75 \text{ mA/cm}^2$ ; Cu-Bad II: 125 g/l Kupfervitriol, 20 g/l Schwefelsäure konz., 5 g/l Cadmiumsulfat, 12,5 mg/l Thioharnstoff,  $i = 60 \text{ mA/cm}^2$ )

<sup>12)</sup> L. Reimer, Z. Metallkde. 47, 631 (1956).

<sup>13)</sup> „Galvanotechnik“ (siehe Anmerkung 4), S. 687.

Stäben niedergeschlagen wurden, stets eine um 10 bis 15 % kleinere Remanenz aufwiesen als die auf den hochglanzpolierten Unterlagen niedergeschlagenen Schichten.

#### 4.22 Einfluß des Ni-Bades

Niederschläge aus einfachen Bädern ahmen die Struktur der Unterlage bis zu großen Schichtdicken nach. Durch besondere Zusätze läßt sich aber auch erreichen, daß die Struktur der Ni-Schichten unterlagenunabhängig wird<sup>14)</sup>. Solche Zusätze (Inhibitoren) enthalten technische Glanznickelbäder. Den unmittelbaren Einfluß verschiedener Ni-Schichtstrukturen auf die magnetischen Eigenschaften dünner Schichten zeigt Abb. 4. Wieder ergibt sich ein großer Unterschied in den Werten der Koerzitivkraft.

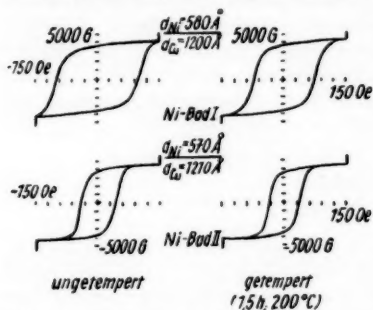


Abb. 4. Einfluß der Ni-Badzusammensetzung. (Ni-Bad I: 100 g/l Nickelsulfat, 50 g/l Nickelammonsulfat, 10 g/l Natriumchlorid, 15 g/l Borsäure,  $i = 6,25 \text{ mA/cm}^2$ ; Ni-Bad II: Hochglanz-Schnellvernicklungsbad des VEM Galvanotechnik Leipzig,  $i = 6,25 \text{ mA/cm}^2$ )

Da sich schichtdickenunabhängige Struktureinflüsse durch Verwendung gleicher Unterlagen und gleicher Bäder ausschalten lassen, wurden für alle weiteren Untersuchungen nur noch hochglanzpolierte Unterlagen, das cyanidische Cu-Bad und das die Unterlagenstruktur nachahmende Ni-Bad I verwendet. Ein durch die Verwendung des Ni-Bades I bedingter schichtdickenabhängiger Struktureinfluß kann sich erst bei sehr großen Schichtdicken bemerkbar machen, wenn der orientierende Einfluß der Unterlage an Wirkung nachläßt.

#### 4.23 Einfluß des Ni-Schichtabstandes

Auch der Abstand der einzelnen Ni-Schichten eines Mehrschichtsystems voneinander beeinflusst die magnetischen Eigenschaften. Das Studium dieses Einflusses zeigte, daß mit wachsendem  $d_{\text{Cu}}$  die Remanenz sehr bald ihren endgültigen Wert erreicht, während für eine annähernde Konstanz der Koerzitivkraft Schichtdicken erforderlich sind, die ein Vielfaches der Ni-Schichtdicke betragen. Die zu fordernde Mindestkupferschichtdicke gibt Abb. 5, in der für 3 verschiedene Ni-Schichtdicken  $H_c$  als Funktion von  $d_{\text{Cu}}$  dargestellt ist. Die Ni-Schichten eines Systems beeinflussen sich nicht mehr merklich, wenn die Cu-Zwischenlagen mindestens 10mal so dick wie die Ni-Schichten gemacht werden. Für die dünnsten Ni-Schichten ( $d_{\text{Ni}} < 100 \text{ Å}$ )

<sup>14)</sup> H. Fischer (siehe Anmerkung 5), S. 422ff.

ist diese Behauptung infolge der größeren Meßfehler und auf Grund der vorliegenden Meßergebnisse jedoch etwas gewagt. Daher wurde für diese Mehr-

fachsichtsysteme eine größere Dicke der Cu-Zwischenlagen (mindestens 1000 Å) gewählt.

Obigen Einfluß kann man sich folgendermaßen erklären: Wenn sich die Magnetisierung einer Schicht ändert, dann ändert sich das Feld, das diese Magnetisierung im Außenraum erzeugt, auch. Die dabei auftretenden Feldstärkeänderungen sind bis zum Abstand  $d_{Cu} \approx 10 d_{Ni}$  noch so stark, daß sie das magnetische Verhalten der Nachbarschichten merklich beeinflussen.

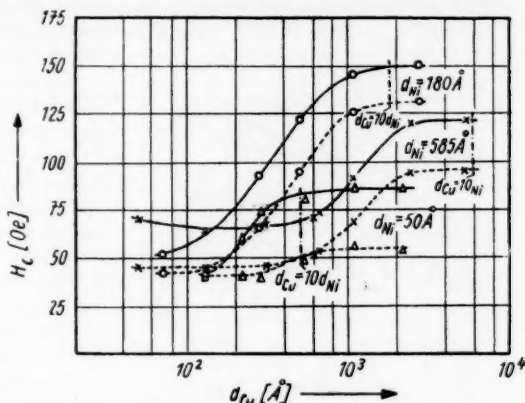


Abb. 5. Einfluß des Nickelschichtabstandes der Mehrfachsichtsysteme ( $d_{Cu}$ ) auf die Koerzitivkraft bei 3 verschiedenen Nickelschichtdicken. (50 Å:  $\triangle$ —, 180 Å:  $\circ$ —, 585 Å:  $\times$ —; ungetempert: —, 1,5 h bei 200° C getempert: - - -)

#### 4.3 Einfluß der Ni-Schichtdicke

Abb. 6 zeigt anschaulich am Beispiel einiger Hystereseschleifen die Änderung der magnetischen Eigenschaften mit  $d_{Ni}$ . Die Anzahl der Ni-Schichten wurde so gewählt, daß die Gesamtnickelschichtdicke ungefähr 7000 Å betrug. Die einzelnen Ni-Schichten eines Systems beeinflussen sich gegenseitig nicht wesentlich. ( $d_{Cu} \geq 10 d_{Ni}$ .) Es sei aber nochmals betont, daß die vorliegende Schichtdickenabhängigkeit nur für eine bestimmte durch die Unterlage und die Badbedingungen vorgegebene Struktur der Schichten Gültigkeit hat.

In Abb. 7 sind a) die mit dem Zahlenfaktor  $4\pi$  multiplizierten Absolutwerte der Sättigung<sup>15)</sup> und der Remanenz, b) die relative Remanenz und c) die Koerzitivkraft in Abhängigkeit von  $d_{Ni}$  graphisch dargestellt.

Die Sättigungsmagnetisierung nimmt mit kleiner werdender Schichtdicke erst allmählich und unterhalb 150 Å ziemlich rasch auf Null ab. Der Ferromagnetismus verschwindet für die ungetemperten Proben bei einer Schichtdicke von  $23 \pm 3$  Å. Die beim Tempern der Proben an den dicken Schichten beobachtete Zunahme der Sättigungsmagnetisierung ist nur scheinbarer Natur<sup>16)</sup>. Die temperbedingte Abnahme der Sättigungsmagnetisierung an

<sup>15)</sup> Man beachte: Mit Sättigungsmagnetisierung wurde die bei  $H = 750$  Oe erreichte Maximalmagnetisierung bezeichnet.

<sup>16)</sup> Die Sättigungswerte der dicken ungetemperten Schichten ( $d_{Ni} > 10^3$  Å) werden zu klein gemessen, da diese Proben flache Hystereseschleifen aufweisen und damit schwer zu sättigen sind. Die mit der Feldspule erreichbare Maximalfeldstärke reicht für eine annähernde Sättigung dieser Proben noch nicht aus. Daher wurde in Abb. 7a) die Verbindungslinie der entsprechenden Meßpunkte nur schwach ausgezogen.

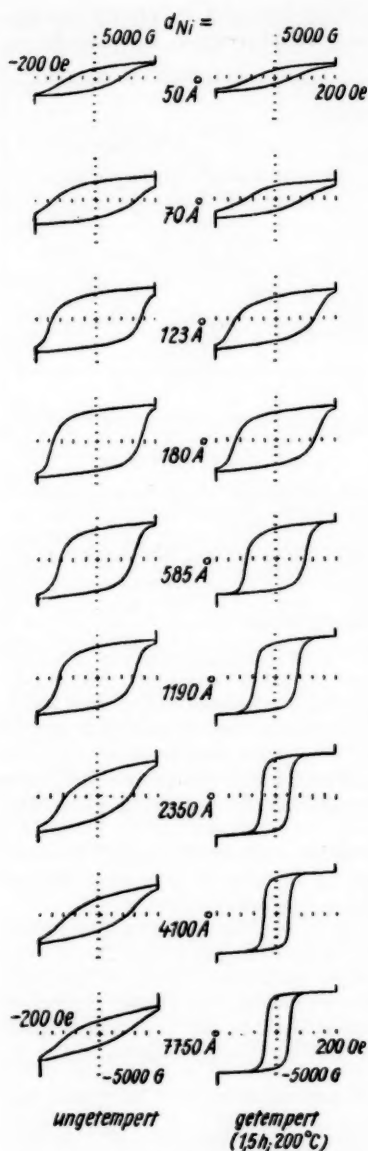


Abb. 6. Form der Hystereseschleifen in Abhängigkeit der Ni-Schichtdicke  $d_{Ni}$ . ( $n \approx 7000 \text{ Å}/d_{Ni}$ ;  $d_{Cu} \geq 10 d_{Ni}$ )

dünnen Schichten ( $d_{Ni} < 10^3 \text{ Å}$ ) dagegen ist reell. Dies zeigt sich schon darin, daß sich die Grenze des Ferromagnetismus zu einer um  $\approx 5 \text{ Å}$  größeren Schichtdicke hin verschiebt.

Im ungetemperten Zustand weisen hohe Remanenzwerte ( $J_r/J_s > 0,7$ ) nur die Proben in dem Schichtdickenbereich von  $10^2$  bis  $10^3 \text{ Å}$  auf. Zu beiden Seiten dieses Bereichs nimmt die „Rechteckigkeit“ der Hystereseschleifen stark ab. Durch eine 1,5-stündige Temperung der Proben werden nur die Schleifen der dickeren Schichten ( $d_{Ni} > 10^3 \text{ Å}$ ) „rechteckig“, die der dünneren ( $d_{Ni} < 10^3 \text{ Å}$ ) behalten ihre ursprüngliche Gestalt bei.

Die dünnen Schichten unterscheiden sich gegenüber den dickeren besonders durch ihre höheren Koerzitivkräfte. Die höchsten  $H_c$ -Werte erreichen Schichten zwischen 100 und  $150 \text{ Å}$  Dicke. Das Koerzitivkraftmaximum liegt auch nach dem Tempern der Proben bei einer Schichtdicke von  $125 \pm 25 \text{ Å}$ . Bei den ungetemperten Proben deutet sich ein zweites Maximum in der Gegend von  $10^3 \text{ Å}$  an. Im Schichtdickenbereich von 100 bis  $400 \text{ Å}$  ergibt sich eine temperbedingte Abnahme der Koerzitivkraft von nur 18 bis 22 Oe, für über  $10^3 \text{ Å}$  dicke Schichten beträgt diese 60 bis 70 Oe. Oberhalb  $d_{Ni} \approx 3000 \text{ Å}$  wird die Koerzitivkraft der getemperten Proben schichtdickenunabhängig, die der ungetemperten nimmt weiterhin langsam ab.

In der Abb. 7 sind gleichzeitig Meßwerte für Einfachschichten angegeben, die ohne jede Vorverkupferung direkt auf der polierten Unterlage abgeschieden wurden. Eine Einfachschicht von  $10^3 \text{ Å}$  ergab noch zuverlässige Meßwerte. Die Remanenzwerte von Einfachschichten, die auf vorverkupferten Unterlagen abgeschieden wurden, fügen sich erwartungsgemäß in den Mehrfach-

schicht-  
verschie-  
verkup-  
für M-  
steme n  
Ber Sch-  
eine Vo-  
ursprüng-  
fläche  
dingt o

Die  
kurve  
Proben  
in ihre  
Spannu-  
etwas  
Schicht-  
kupfer-  
verkup-  
Die re-  
weichu-  
nenzwe-  
ten (a-  
dieser  
eine un-  
rung o-  
rückzu-  
von  
relativ-  
von 0,  
reicht  
in Ab-  
 $2 \cdot 10^4$   
punkt,  
der a-  
punkte  
perzeit  
10 h, z-  
den f-  
unterh-  
eine 1-  
rung  
werte  
stens  
endgül-  
so ist  
Schich-  
der Fa-  
dicke

Ann



schichtenverlauf ein. Da die magnetischen Eigenschaften der auf den beiden verschiedenen Unterlagen (nicht vorverkupfert, aus cyanidischem Bad vorverkupfert) niedergeschlagenen Schichten sich nur wenig unterscheiden, ist für Mehrfachschichtsysteme mit genügend großer Schichtanzahl ( $n > 10$ ) eine Vorverkupferung der ursprünglichen Substratfläche nicht mehr unbedingt erforderlich.

Die eine Remanenzkurve der getemperten Proben gilt für beide sich in ihren Struktur- und Spannungsverhältnissen etwas unterscheidenden Schichtarten auf vorverkupferten bzw. nicht vorverkupferten Unterlagen. Die relativ große Abweichung einiger Remanenzwerte dicker Schichten ( $d_{Ni} \approx 10^4 \text{ \AA}$ ) von dieser Kurve ist nur auf eine ungenügende Temperung dieser Proben zurückzuführen. Daß auch von diesen Schichten relative Remanenzwerte von 0,8 und darüber erreicht werden, zeigt der in Abb. 7b) für  $d_{Ni} = 2 \cdot 10^4 \text{ \AA}$  angegebene Meßpunkt, dem als einzigen der angegebenen Meßpunkte eine andere Temperzeit als 1,5 h, nämlich 10 h, zugrunde liegt. Werden für Schichtdicken unterhalb  $1,5 \cdot 10^4 \text{ \AA}$  durch eine 1,5stündige Temperung noch Remanenzwerte erreicht, die wenigstens in der Nähe der endgültigen Werte liegen, so ist dies für größere Schichtdicken nicht mehr der Fall. Für die  $2 \cdot 10^4 \text{ \AA}$  dicke Ni-Schicht betrug

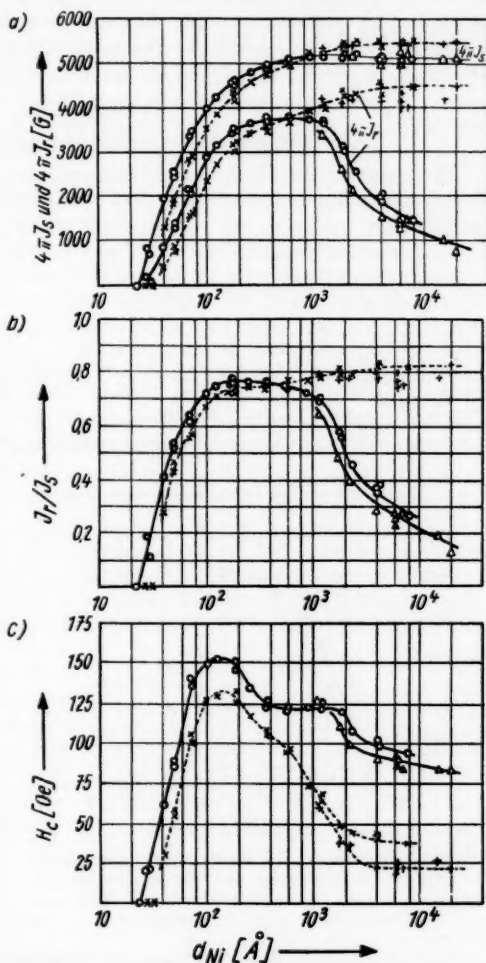


Abb. 7. Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung<sup>15)</sup> und der Remanenz, der relativen Sättigungsremanenz und der Koerzitivkraft von der Ni-Schichtdicke für ungetemperte (ausgezogene Kurven) und getemperte Proben (gestrichelte Kurven). Die Meßpunkte —○—, —×— beziehen sich auf Mehrfachschichtsysteme und vorverkupferte Einfachschichten, die Meßpunkte —△—, —+— auf nicht vorverkupferte Einfachschichten



z. B. nach  $t = 1,5$  h die relative Remanenz erst 0,41, die Koerzitivkraft noch 35 Oe. Ein zu kurzes Tempern der dicken Schichten würde also einen plötzlichen Abfall der Remanenz bzw. einen Wiederanstieg der Koerzitivkraft mit größer werdender Schichtdicke vortäuschen. Die notwendigen Temperzeiten erhöhen sich mit wachsendem  $d_{\text{Ni}}$  immer mehr. Für eine  $10^5$  Å dicke Ni-Schicht (Meßpunkte in Abb. 7 nicht mehr angegeben) ist diese bereits größer als 300 h.

## 5. Diskussion

### 5.1 Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von $d_{\text{Ni}}$

Die genauesten Werte der Sättigungsmagnetisierung von massivem Nickel verdanken wir P. Weiß und seinen Mitarbeitern<sup>17)</sup>. Diese beträgt bei 0° K

$$J_0 = 508,8 \text{ G};$$

$$4\pi J_0 = 6394 \text{ G}$$

und bei Zimmertemperatur

$$J_s = 484,1 \text{ G};$$

$$4\pi J_s = 6084 \text{ G}.$$

Die bei  $H = 750$  Oe an den dicken Schichten ( $d_{\text{Ni}} > 3000$  Å) gemessenen Sättigungswerte liegen alle um 5500 G. Daß bei diesen schon als massives Material anzusprechenden Schichten nicht 6000 G gemessen werden, dürfte hauptsächlich daran liegen, daß eine wirkliche Sättigung der Proben erst bei sehr hohen Feldstärken erreicht wird.

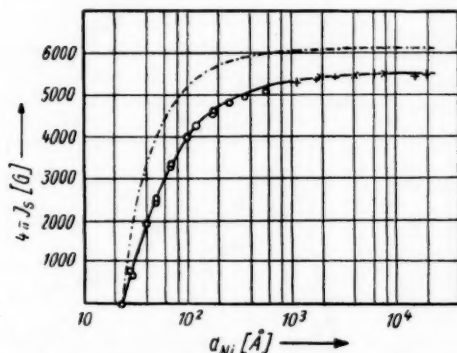


Abb. 8. Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Ni-Schichtdicke bei Zimmertemperatur. [— · — · — nach einer Theorie von Klein und Smith<sup>21)</sup>, ————— gemessen<sup>15)</sup>]

Unsere bei Zimmertemperatur gemessene Schichtdickenabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung<sup>18)</sup> stimmt qualitativ mit dem Verlauf der spontanen Magnetisierung überein, der sich aus einer von Drigo<sup>19)</sup> und Crittenden und Hoffman<sup>20)</sup> halbempirisch modifizierten Theorie von Klein und Smith<sup>21)</sup> ergibt (Abb. 8). Als Atomlagenabstand wurde analog zu Crittenden und Hoffman der Abstand der (111)-Ebenen ( $d_a = 2$  Å) zugrunde gelegt. In den neu-

<sup>17)</sup> P. Weiß, Extr. Actes VII Cong. Int. Froid 1, 508 (1937).

<sup>18)</sup> Für die dünnen Schichten ( $d_{\text{Ni}} < 10^3$  Å) wurden die Meßwerte der ungetemperten Proben (infolge Diffusion nimmt die Sättigungsmagnetisierung der dünnen Schichten beim Tempern ab, siehe 5.2), für die dicken Schichten ( $d_{\text{Ni}} > 10^3$  Å) die Meßwerte der getemperten Proben (dicke ungetemperte Schichten sind gegenüber den getemperten schwerer zu sättigen, vgl. 4.3) zugrunde gelegt.

<sup>19)</sup> A. Drigo, Nuovo Cimento 8, 498 (1951).

<sup>20)</sup> E. C. Crittenden u. R. W. Hoffman, Rev. mod. Physics 25, 310 (1953).

<sup>21)</sup> M. J. Klein u. R. S. Smith, Physic. Rev. 81, 378 (1951).

ersten Berechnungen von Glass und Klein<sup>22)</sup> wird der Gittertyp des kubisch-flächenzentrierten und des kubisch-raumzentrierten Gitters berücksichtigt. Der allgemeine Verlauf der spontanen Magnetisierung in Abhängigkeit von  $T$  und  $d_{Ni}$  bleibt aber dadurch im wesentlichen unverändert.

Die Meßwerte liegen aus dem bereits oben angegebenen Grunde zu niedrig. Gegenüber den dicken Schichten (gemessene Werte 10% zu klein) erniedrigt sich die an den dünnen Schichten bei 750 Oe gemessene „Sättigungsmagnetisierung“ zusätzlich: Dünne Schichten der Größenordnung 100 bis 200 Å erreichen infolge ihrer hohen Koerzitivkräfte einen geringeren Sättigungsgrad als die dicken getemperten Schichten. Für Schichten unterhalb 100 Å gilt infolge ihrer stark abnehmenden „Rechteckigkeit“ der Hystereseschleifen das gleiche. Darüber hinaus gewinnen mit kleiner werdender Schichtdicke submikroskopische Rauigkeiten an Bedeutung, die die effektive Schichtdicke („wahre“ Oberfläche wird größer) gegenüber der angegebenen erniedrigen. Daher dürfte auch der experimentelle Wert von 23 Å für das Verschwinden des Ferromagnetismus, obwohl er mit der modifizierten Theorie übereinstimmt, etwas zu hoch liegen. An aufgedampften Ni-Schichten lag diese kritische Schichtdicke nach Crittenden und Hoffman<sup>20)</sup> bei 20 Å, nach Jensen und Nielsen<sup>23)</sup> bei 16 Å, an elektrolytisch hergestellten Ni-Schichten nach Reimer<sup>24)</sup> bei 20 Å.

### 5.2 Temper- und Spannungseinflüsse

Von den Temperatureinflüssen sei der Einfluß der Diffusion zuerst behandelt, da dieser relativ sauber von den restlichen Temperatureinflüssen getrennt werden kann.

Nach einer einstündigen Glühbehandlung ( $T = 630^\circ \text{C}$ ) sind von Cu eingeschlossene Ni-Schichten, die dünner als  $1,8 \cdot 10^4 \text{ Å}$  sind, bei Zimmertemperatur bereits nicht mehr ferromagnetisch. Daher wurden Diffusionsuntersuchungen bei  $T = 630^\circ \text{C}$  an sehr dicken Einfachschichten ( $d_{Ni} = 2 \cdot 10^4 \text{ Å}$  bis  $10^5 \text{ Å}$ ) durchgeführt, wobei aus der Abnahme der Sättigungsmagnetisierung der gemeinsame Diffusionskoeffizient bestimmt wurde<sup>26)</sup>. Es zeigte sich, daß die Abnahme der Sättigung und der Remanenz, die bei der Glühbehandlung eintritt, durch gegenseitige Diffusion der Ni- und Cu-Atome erklärt werden kann.

<sup>22)</sup> S. J. Glass u. M. J. Klein, Physic. Rev. **109**, 288 (1958).

<sup>23)</sup> H. H. Jensen u. A. Nielsen, Trans. Dan. Acad., techn. Sci. **2**, 3 (1953).

<sup>24)</sup> L. Reimer, Z. Naturforsch. **10a**, 1030 (1955).

<sup>25)</sup> L. Reimer, Z. Naturforsch. **12a**, 550 (1957).

<sup>26)</sup> Angaben über den Rechengang siehe W. Ruske, Diplomarbeit, Jena 1957.

Tab. 1  
Tabelle der für  $T = 200^\circ \text{C}$  aus der Abnahme der Sättigungsmagnetisierung berechneten gemeinsamen Diffusionskoeffizienten<sup>26)</sup>. (Temperaturzeit = 1,5 h)

$d_{Ni}$ in Å	$\frac{J_{s, 5h}}{J_{s0}}$ in %	$D$ in $10^{-19} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$
40	66,8	3,20
50	73,2	3,25
50	74,5	2,95
70	85,6	1,65
71	85,6	1,70
100	87,8	2,45
123	90,6	2,20
177	95,0	2,00
180	94,0	2,50
180	94,2	2,40
252	95,8	2,10
355	97,0	2,10
358	97,2	1,70
585	98,4	1,60

Durch eine 1,5stündige Temperung bei  $200^{\circ}\text{C}$  nahm die Sättigungsmagnetisierung der dünnen Schichten ( $d_{\text{Ni}} < 10^3 \text{ \AA}$ ) ab. (Vgl. Abb. 7a.) Die aus dieser Abnahme berechneten gemeinsamen Diffusionskoeffizienten vermittelt Tab. 1. Im Rahmen der Meßgenauigkeit (der Fehler von  $D$  kann bis zu  $\pm 50\%$  betragen, obwohl die Sättigungswerte bis auf  $\pm 2\%$  genau gemessen wurden) ergibt sich hierbei für die Proben im Schichtdickenbereich von 40 bis  $600 \text{ \AA}$  der gleiche Wert von  $(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Die bei der Temperung der dünnen Schichten auftretende Abnahme der Sättigungsmagnetisierung ist also trotz der „niedrigen“ Temperatur von  $200^{\circ}\text{C}$  als Diffusionseffekt zu deuten. Damit verbunden ist gleichzeitig eine Abnahme der Remanenz. In den Darstellungen der Schichtdickenabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften sind daher die temperbedingte Abnahme der Sättigungsmagnetisierung für  $d_{\text{Ni}} < 10^3 \text{ \AA}$ , die temperbedingte Abnahme der Remanenz dieser Schichten und die Verschiebung der Grenze des Ferromagnetismus zu einer um ungefähr  $5 \text{ \AA}$  größeren Schichtdicke auf Diffusionseinflüsse im System Cu-Ni zurückzuführen.

Durch das Tempern kann sich auch die Kristallitgröße, die Kristallform oder die Textur ändern. Diese Strukturänderungen beeinflussen hauptsächlich die Koerzitivkraft, die Remanenz dagegen kaum. (Vgl. 4.21 und 4.22.) Neben dem Vergleich der  $H_c$ -Werte vor und nach dem Tempern erlaubt somit vor allem der Vergleich der Remanenzwerte einige qualitative Aussagen über die in den ungetemperten Schichten vorliegenden Spannungsverhältnisse.

Nach Trennung der Diffusionseinflüsse ist die thermische Erholung der inneren Spannungen für alle untersuchten Schichten stets mit einer Zunahme der Remanenz und einer Abnahme der Koerzitivkraft verbunden. In unseren Schichten bewirkten also die inneren Spannungen vor dem Tempern außer der  $H_c$ -Zunahme eine Abnahme der Remanenz. Dies ist bei Nickel (negative Magnetostriktion) eine Folge von Zugspannungen in der Meßrichtung<sup>27)</sup> oder Druckspannungen senkrecht dazu. Diese Spannungen sind eine Funktion von  $d_{\text{Ni}}$ ; denn große relative Änderungen der  $J_r$ - und  $H_c$ -Werte und damit hohe Spannungen weisen nur die dickeren Schichten ( $d_{\text{Ni}} > 10^3 \text{ \AA}$ ) auf. Die von Reimer<sup>24)</sup><sup>25)</sup><sup>28)</sup> untersuchten Schichten besitzen ähnliche Spannungsverhältnisse.

Für Schichten von größerer Dicke als  $1,5 \cdot 10^4 \text{ \AA}$  erhöhten sich die notwendigen Temperzeiten (vgl. 4.3). Die Ursache dieses Effektes liegt vermutlich darin, daß ab Schichtdicken der Größenordnung  $10^4 \text{ \AA}$  infolge schichtdickenabhängiger Struktureinflüsse andersartige — bei  $200^{\circ}\text{C}$  schwer zu beseitigende — Spannungsverhältnisse auftreten.

Fragen nach der speziellen Art und der Ursache der in den vorliegenden Ni-Schichten auftretenden inneren Spannungen wurden im Rahmen dieser Arbeit zurückgestellt und sind für spätere Untersuchungen vorgesehen.

### 5.3 Einfluß der Schichtdicke und Struktureinflüsse

Die Schichtdicke  $d_{\text{Ni}} \approx 3000 \text{ \AA}$  ist dadurch ausgezeichnet, daß — nach Trennung der Spannungseinflüsse — nur unterhalb dieser Dicke hohe  $H_c$ -Werte auftreten. Die höchsten Koerzitivkräfte erreichen Schichten zwischen 100 und  $150 \text{ \AA}$  Dicke.

<sup>27)</sup> R. Becker u. W. Döring, „Ferromagnetismus“, Springer-Verlag, Berlin 1939, S. 128ff.

<sup>28)</sup> L. Reimer, Z. Naturforsch. 11a, 649 (1956).

Eine Möglichkeit der Deutung dieser hohen Koerzitivkräfte gab Kittel<sup>29)</sup>. Er zeigte, daß die Eindomänenstruktur die energetisch günstigste ist, wenn eine, zwei oder alle drei Dimensionen eines ferromagnetischen Körpers vergleichbar mit der Dicke der Blochwand sind. Unterhalb einer kritischen Dicke (Größenordnung bei Filmen:  $10^3 \text{ \AA}$ ) ist eine Ummagnetisierung der Proben nach Kittel nur noch durch Drehprozesse möglich, die eine wesentlich höhere Koerzitivkraft bedingen.

Diese kritische Schichtdicke für das Auftreten der Eindomänenstruktur ist nach Abb. 7 bei  $d_{N1} \approx 3000 \text{ \AA}$  zu vermuten; denn von dieser Schichtdicke an abwärts nehmen die Koerzitivkräfte merklich zu. Daß der steile Anstieg der Remanenzwerte der ungetemperten Proben ebenfalls bei  $d_{N1} \approx 3000 \text{ \AA}$  einsetzt, ergibt sich wahrscheinlich auf Grund der vorliegenden Spannungsverhältnisse; denn alle getemperten Proben weisen ab  $100 \text{ \AA}$  Dicke die gleichen hohen relativen Remanenzwerte von 0,75 bis 0,8 auf. Diese hohen Werte bleiben bis zu sehr großen Schichtdicken ( $d_{N1} \geq 2 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ ) erhalten.

Die von Drigo und Pizzo<sup>31)</sup> magnetometrisch bestimmte Schichtdickenabhängigkeit der Koerzitivkraft und der Remanenz elektrolytisch hergestellter Ni-Schichten (Unterlage: Cu-Scheiben von 30 mm Durchmesser) weicht von unseren Meßwerten merklich ab. Ihre für den Schichtdickenbereich von  $2 \cdot 10^4$  bis  $40 \text{ \AA}$  gemessenen Koerzitivkräfte liegen alle höher als 150 Oe ( $H_{c\text{max}} \approx 260 \text{ Oe}$  bei  $d_{N1} \approx 600 \text{ \AA}$ ), ihre Remanenzwerte verhältnismäßig niedrig ( $4\pi J_{r\text{max}} \approx 2500 \text{ G}$  bei  $d_{N1} \approx 800 \text{ \AA}$ ).

Der von Reimer<sup>24)</sup> an auf Elektrolytkupfer niedergeschlagenen Ni-Schichten ballistisch gemessene Verlauf der Koerzitivkraft stimmt in seinen groben Zügen mit dem der Abb. 7c) überein. Die Unterschiede in der Größe der  $H_c$ -Werte ( $H_{c\text{max}}$  bei Reimer  $\approx 240 \text{ Oe}$ ) haben in der verschiedenen Struktur der Schichten ihren Grund.

Unsere Schichtdicke, bei der die Koerzitivkraft ein Maximum hat ( $d_{N1} = 125 \pm 25 \text{ \AA}$ ), stimmt mit der von Reimer gemessenen überein. Auch Collins und Heavens<sup>31)</sup> haben bei magnetometrischen Messungen der Koerzitivkraft an auf heißen Steinsalzkristallen aufgedampften einkristallinen Ni-Filmen gefunden, daß das  $H_c$ -Maximum dieser Schichten bei einer Dicke von  $\leq 200 \text{ \AA}$  ( $H_c \geq 325 \text{ Oe}$ ) liegt.

Wenn infolge bestimmter Schichtstrukturen<sup>25)</sup> die dünnen Schichten hohe Koerzitivkräfte erreichen, muß ein Maximum der Koerzitivkraft auftreten, da bei dem Übergang zu den dünnsten Schichten (Ferromagnetismus verschwindet) die Koerzitivkraft notwendig gegen Null geht. Das Überwiegen des „thermischen Einflusses“ (Instabilität der Magnetisierung nach Néel<sup>32)</sup>) über die verschiedenen Anisotropieeinflüsse äußert sich gleichzeitig in einer Abnahme der Sättigungsmagnetisierung und der relativen Remanenz. (Vgl. Abb. 7.)

Die Schichtdickenabhängigkeit der relativen Remanenz der ungetemperten Proben in Abb. 7b) ist der von Reimer<sup>25)</sup> gemessenen ähnlich.

<sup>29)</sup> C. Kittel, Physic. Rev. **70**, 965 (1946).

<sup>30)</sup> A. Drigo u. M. Pizzo, Nuovo Cimento **6**, 327 (1949).

<sup>31)</sup> L. E. Collins u. O. S. Heavens, Philos. Mag. **45**, 283 (1954).

<sup>32)</sup> L. Néel, C. R. Acad. Sci. Paris **228**, 664 (1949); Ann. Géophys. **5**, 99 (1949).

Die Deutung der Ergebnisse geschah zunächst auf Grund der Vorstellung, daß sich unterhalb einer kritischen Schichtdicke (bzw. Teilchengröße) keine Blochwände mehr ausbilden können. Die wahren Verhältnisse in den dünnen Schichten, vor allem in den polykristallinen, liegen aber komplizierter als es dieser einfachen Vorstellung entspricht; denn auch unterhalb der kritischen Schichtdicke können Wände und damit Bereichsmuster auftreten<sup>33)</sup><sup>34)</sup>. Diese Wände unterscheiden sich jedoch gegenüber denen am massiven Material durch ihre Art und in ihrer Wandenergie. Diese hat nach Néel<sup>35)</sup> ein Maximum bei ungefähr 100 Å Schichtdicke und ist hier mindestens 10mal so groß wie die des massiven Materials. Es ist möglich, daß dieser Prozeß, wenigstens zum Teil, für die Erhöhung der Koerzitivkräfte in dünnen Schichten verantwortlich ist.

Herrn Prof. Dr. M. Steenbeck habe ich für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit und seine zahlreichen Hinweise und Ratschläge besonders zu danken. Herrn Prof. Dr. A. Eckardt bin ich für wertvolle Anregungen ebenfalls sehr zu Dank verpflichtet. Außerdem danke ich Herrn Dr. W. Andrä und Herrn Dipl.-Phys. H. Schröder für die fördernden Diskussionen und Herrn Dipl.-Phys. H. Gengnagel für die freundliche Überlassung des Fluxmeters zur Durchführung der magnetischen Messungen.

<sup>33)</sup> C. A. Fowler u. E. M. Fryer, *Physic. Rev.* **100**, 746 (1955); **104**, 552 (1956).  
C. A. Fowler, E. M. Fryer u. J. R. Stevens, *Physic. Rev.* **104**, 645 (1956).

<sup>34)</sup> H. J. Williams u. R. C. Sherwood, *J. appl. Physics* **28**, 548 (1957).

<sup>35)</sup> L. Néel, *C. R. Acad. Sci. Paris* **241**, 533 (1955).

Jena, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Magnetische Werkstoffe.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 1958.

# Die Feinstruktur der magnetischen Protonenresonanz in kristallin-flüssigem p-Azoxyanisol

Von H. Lippmann

Mit 8 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Die Analyse des aus drei Linienkomponenten bestehenden Protonenresonanzabsorptionssignals aus der nematischen Phase des p-Azoxyanisols wird eingehend behandelt. Einen maßgebenden Einfluß übt die Beweglichkeit der Einzelmoleküle sowie die der Methylprotonen auf die die Linienform und das mittlere zweite Moment bestimmenden kernmagnetischen Dipolwechselwirkungen aus. Der Ordnungsgrad und der mittlere Schwanekungswinkel der Moleküllängsachsen sowie der Sauerstoffvalenzwinkel der Methoxygruppe werden aus den experimentellen Daten berechnet, die Ergebnisse werden diskutiert.

## 1. Einführung

In einer vorangehenden Arbeit<sup>1)</sup> wurde über die experimentell beobachteten Linienformen der magnetischen Protonenresonanzabsorption berichtet, die an einigen Substanzen der homologen Reihe der Azoxy-phenol-di-p-n-alkyläther erhalten wurden. Die Untersuchung dieser Körper war vor allem deshalb von besonderem Interesse, weil die Substanzen in bestimmten Temperaturbereichen kristallin-flüssige Phasen bilden. Qualitativ werden die beobachteten Linienformen und die Erscheinungen, die an den Umwandlungspunkten kristallin-fest  $\rightarrow$  kristallin-flüssig und kristallin-flüssig  $\rightarrow$  isotrop-flüssig auftreten, verständlich, wenn die der kristallin-flüssigen Phase eigentümliche Zwischenstellung zwischen Festkörper und isotroper Flüssigkeit berücksichtigt wird.

Aus der Tatsache, daß die kristallinen Flüssigkeiten ganz nach Art normaler isotroper Flüssigkeiten eine Verschieblichkeit der einzelnen Volumenelemente besitzen und daraus, daß die Existenzbereiche der kristallin-flüssigen Phasen bei so hohen Temperaturen liegen, bei denen innere Freiheitsgrade der Einzelmoleküle aktiviert sind, folgt bereits die Erkenntnis, daß eine Theorie der magnetischen Kernresonanz für die kristallin-flüssige Phase nicht starre elementare Wechselwirkungszellen für die kernmagnetische Dipolwechselwirkung zwischen den Kernspins voraussetzen darf. Andererseits zeigt aber die Existenz einer Anisotropie aller strukturaabhängigen physikalischen Eigenschaften, daß das lokale Magnetfeld am Orte irgendeines Kernspins offenbar auch nicht in völlig isotroper Weise statistischen Schwankungen

<sup>1)</sup> H. Lippmann, K.-H. Weber, Ann. Physik (6) **20**, 265 (1957).



unterworfen sein kann. Da für die Entstehung einer Resonanzlinie bestimmter Form und Breite inter- und intramolekulare Wechselwirkungen maßgebend sind, ist es zweckmäßig, sich bei der Untersuchung zunächst auf einen bestimmten Typ von Molekülen zu beschränken, und zwar auf einen solchen, bei dem die intramolekularen kernmagnetischen Wechselwirkungen möglichst einfach zu überblicken sind. Dies ist ein Grund dafür, daß die verhältnismäßig einfache Grundverbindung der oben genannten homologen Reihe, das p-Azoxyanisol (Strukturformel s. Abb. 1) genauer untersucht worden ist. Die als Folge des relativ einfachen Molekülbaues bei dieser Verbindung im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Homologen beobachtete weitgehende Auflösung der Linie in drei gut zu isolierende Komponenten<sup>1)</sup> ließ es aussichtsreich erscheinen, aus einer Linienformanalyse zu Rückschlüssen auf den Ordnungszustand der Probe zu gelangen. Schließlich ist das p-Azoxyanisol unter den eine nematische Phase bildenden Substanzen der bisher am gründlichsten mit den verschiedensten Verfahren untersuchte Stoff.

Die uns interessierenden Protonenspins kommen in den Benzolkernen sowie in den endständigen Methylgruppen vor.

Unsere Aufgabe besteht zunächst darin, die beobachteten Linienkomponenten in möglichst eindeutiger Weise den Protonen des Moleküls zuzuordnen (Abschnitt 2). Auf Grund innermolekularer Beweglichkeiten sowie infolge der Bewegung der Moleküle selbst lassen sich die Benzolprotonen zu elementaren kernmagnetischen Wechselwirkungszellen zusammenfassen, die in erster Näherung das äußere Dublett der Resonanzlinie erzeugen. Ausgehend von einer Verteilung starrer 2-Spin-Systeme soll in Abschnitt 3 eine Linienformanalyse durchgeführt werden mit dem Ziel, den Verteilungsparameter einer Boltzmannverteilung des von den Moleküllängsachsen mit dem starken Magnetfeld  $H_0$  gebildeten Winkels zu bestimmen. Wie sich zeigen wird, können auf diese Weise zwar die Linienformen selbst, nicht hingegen die vom Experiment gelieferten Werte für die Aufspaltung  $\delta H$ , d. h. für den Abstand der Maxima der äußeren Linienkomponenten und das mittlere 2. Moment  $\Delta H^2$  bestätigt werden. Die bestehenden Abweichungen müssen ihre Ursache in den Schwingungsbewegungen haben, die die Moleküle um alle Achsen senkrecht zur Längsachse ausführen können. Die mittleren Schwingungswinkel bzw. der Ordnungsgrad und deren Temperaturabhängigkeit können aus dem experimentellen Material berechnet (Abschnitt 4) und die Ergebnisse mit denen anderer Messungen verglichen werden. Schließlich kann nach Elimination des durch den Temperaturgang des Ordnungsgrades im 2. Moment der Mittelkomponente entstehenden temperaturabhängigen Anteils auf den Wert des Sauerstoffvalenzwinkels der Methoxygruppe geschlossen werden (Abschnitt 5).

## 2. Die Zuordnung der Komponenten

Da sämtliche Kerndipole untereinander wechselwirken, kann in strengem Sinne von einer eindeutigen Zuordnung einzelner Linienkomponenten zu bestimmten Kernspins keine Rede sein. Man ist jedoch häufig in der Lage, starke Wechselwirkungen von schwachen zu sondern. Wie bereits früher erwähnt<sup>1)</sup>, ermöglicht es die nur wenig behinderte Rotation der Einzelmoleküle um ihre Längsachsen, die ersteren als elementare kernmagnetische Wechselwirkungszellen aufzufassen, da offenbar die zu den Längsachsenrotationen gehörigen



Korrelationszeiten  $\tau_c$  ähnlich kleine Werte haben wie bei den isotropen Flüssigkeiten<sup>2)</sup>. Da die Rotationsbewegungen der Moleküle untereinander inkohärent sind, mitteln sich die intermolekularen Anteile im lokalen Feld irgendeines Kerns weitgehend aus.

Wäre das Molekül völlig starr, so könnte man eine weitere Untergliederung der Protonen eines Moleküls in Gruppen, die untereinander in geringerem Maße wechselwirken als die Protonen einer Gruppe, nicht vornehmen, wie ein Blick auf Abb. 1 zeigt. Es ist jedoch zu erwarten, daß bei den Versuchstemperaturen von etwa 400° K Radikale wie die  $\text{CH}_3$ -Gruppe bereits in erheblichem Maße Reorientierungen erfahren<sup>3)</sup>, durch die sowohl die Kerndipolwechselwirkungen innerhalb der Gruppe selbst, als auch diejenigen mit Kernen anderer Gruppen reduziert werden.

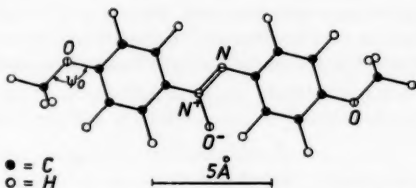


Abb. 1. Kerngerüst des p-Azoxyanisol-Moleküls

Von Wichtigkeit ist nun die von Jain, Lee und Spence<sup>4)</sup> beobachtete Tatsache, daß an der entsprechenden, in den Methylgruppen deuterierten Verbindung eine nahezu im gesamten Existenzbereich der kristallin-flüssigen Phase im wesentlichen aus nur zwei Komponenten bestehende Resonanzlinie auftritt. Allerdings bleibt offen, ob die rudimentäre Mittelkomponente von einer unvollständigen Substitution der Methylprotonen durch Deuteronen oder von ungeordneten Molekülen innerhalb der geordneten nematischen Phase herrührt. Messungen an den Homologen mit einer geraden Zahl von C-Atomen in jeder Alkoxykette<sup>1)</sup>, die zu einer Linienform mit merklich weniger ausgebildeter Mittelkomponente führten, ließen jedoch die Annahme einer Mischung von isotroper Flüssigkeit mit geordneten Mikrobereichen ausscheiden, da sich anderenfalls auch bei diesen Verbindungen eine schmale Mittelkomponente hätte ergeben müssen<sup>5)</sup>.

Daraus folgt zunächst, daß bei dem in den Methylgruppen deuterierten p-Azoxyanisol die äußeren Komponenten der Absorptionslinie von den in 2,3- bzw. 5,6-Stellung am Benzolkern sitzenden Protonenpaaren erzeugt werden. In erster Näherung wird diese Annahme auch für das normale p-Azoxyanisol zutreffen, obwohl noch geprüft werden muß, in welchem Maße die  $\text{CH}_3$ -Protonen zu den äußeren Komponenten beisteuern. Sicher aber entsteht, abgesehen von der unmittelbaren Nachbarschaft des Klärpunktes, die Mittelkomponente in erster Näherung durch die Absorption der Methyl-

<sup>2)</sup> N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Physic. Rev.* **73**, 679 (1948).

<sup>3)</sup> J. G. Powles, H. S. Gutowsky, *J. chem. Physics* **21**, 1695, 1704 (1953); **23**, 1692 (1955).

<sup>4)</sup> P. L. Jain, J. C. Lee, R. D. Spence, *J. chem. Physics* **23**, 878 (1955).

<sup>5)</sup> Diese und die folgenden Überlegungen gelten nicht für ein wenige Zehntel °C unterhalb des Klärpunktes liegendes Temperaturgebiet, in dem sich der Charakter der gesamten Linienform sehr steil ändert, wobei auch eine schmale Mittelkomponente entsteht, während die äußeren Komponenten rasch verschwinden. Da der für solche Messungen erforderliche Grad der Temperaturhomogenität über den Bereich der Probe nicht kontrolliert werden konnte, schließen wir die Betrachtung des Umwandlungspunktes selbst bei den folgenden Darlegungen aus.

protonen. Der Unterschied in der gesamten Breite der Protonenresonanzabsorption für das normale und das in den Methylgruppen deuterierte p-Azoxyanisol ist nicht erheblich, so daß man auf Grund der Kenntnisse über die Linienbreite der  $\text{CH}_3$ -Resonanz<sup>3)</sup> bereits auf hinreichend rasch erfolgende Reorientierungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe schließen kann. Auch die experimentellen Werte des 2. Moments  $\overline{\Delta H^2}$  der Absorptionslinie (vgl. Tab. 1) wären anderenfalls nicht zu verstehen. Infolge der so bedingten Entkopplung von Benzol- und Methylprotonen stützen wir uns im folgenden auf die vereinfachende Annahme, daß man zur Deutung der Linienform auszugehen hat von den beiden als unabhängig betrachteten Spinsystemen der Benzol- ( $B$ ) und der Methylprotonen ( $M$ ) jeweils eines herausgegriffenen Moleküls. Da die Proton-Proton-Abstände reziprok mit der 6. Potenz in den Ausdruck  $\overline{\Delta H^2}$  eingehen, beschränken wir uns weiterhin auf die Behandlung nur einer Molekülhälfte.

Die Linienformfunktion  $g(H)$  gibt an, wie sich die durch das Gesamtspinsystem (bestehend etwa aus  $N$  Spins) absorbierte Leistung auf die einzelnen Feldstärkeintervalle verteilt. Wird nun die Resonanzlinie bei einer so kleinen HF-Feldstärke  $H_1$  aufgenommen, bei der dauernd thermisches Gleichgewicht zwischen Spinsystem und Gitter erhalten bleibt, d. h. also weit unterhalb der Sättigung, so verteilt sich, wenn sich das Gesamtspinsystem aus zwei untereinander nicht wechselwirkenden Teilsystemen mit  $N_1$  bzw.  $N_2$  Spins zusammensetzt, ( $N = N_1 + N_2$ ), die gesamte absorbierte Leistung anteilmäßig auf die beiden Teilsysteme, d. h. es ist

$$\frac{\int_0^\infty g_1(H) dH}{\int_0^\infty g_2(H) dH} = \frac{N_1}{N_2} \quad (1)$$

mit

$$g(H) = g_1(H) + g_2(H), \quad (2)$$

wobei wir  $g(H)$  zweckmäßig in der Form

$$\int_0^\infty g(H) dH = 1 \quad (3)$$

normieren. Bezeichnen wir also mit  $g_B(H)$  die Linienform der Benzolprotonen, mit  $g_M(H)$  die der Methylprotonen, wobei die Superposition beider die experimentell beobachtete Linienform  $g(H)$  ergeben soll<sup>6)</sup>, so können wir  $g_B(H)$  durch die Subtraktion

$$g_B(H) = g(H) - g_M(H) \quad (4)$$

bestimmen. Hat man bei der Flächenbestimmung den Wert

$$\int_0^\infty g(H) dH = A \quad (5)$$

<sup>6)</sup> Praktisch wird  $g(H)$  durch numerische Integration der vom Kernresonanzspektrometer registrierten differentiellen Linienform  $g'(H)$  gewonnen.

ermittelt, so muß die Funktion  $g_M(H)$  nach Gl. (1), (4) und (5) die Bedingung

$$\int_0^{\infty} g_M(H) dH = \frac{3}{7} A \quad (6)$$

erfüllen, da sich die Spinanzahlen  $N_B:N_M$  wie 4:3 verhalten. Über die Form der zu subtrahierenden Linie ist noch zu verfügen, was nur näherungsweise möglich ist. Die Betrachtung der Mittelkomponente in Abb. 2 legt den Ansatz einer Gaußkurve nahe. Da die Linienbreite sehr klein ist gegen die Feldstärke der Resonanzmitte, kann ohne merklichen Fehler zwischen  $-\infty$  und  $+\infty$  normiert werden, so daß man unter Berücksichtigung von (6) erhält:

$$g_M(H) = \frac{3A}{7\sqrt{2\pi\overline{\Delta H_M^2}}} e^{-\frac{(H-H_0)^2}{2\overline{\Delta H_M^2}}} \quad (7)$$

$\overline{\Delta H_M^2}$  ist dabei das 2. Moment der Funktion  $g_M(H)$  und bildet zusätzlich zu  $A$  den zweiten Parameter der durch (7) gegebenen Schar. Im Gegensatz zu  $A$ , dessen Wert durch (5) festgelegt ist, kann man zunächst noch über  $\overline{\Delta H_M^2}$  frei verfügen.

In Abb. 2a ist das Ergebnis der Subtraktion von Gaußkurven von der bei  $+90,3^\circ\text{C}$  erhaltenen integralen Linienform  $g(H)$  dargestellt. Die Auswahl der Werte  $\overline{\Delta H_M^2} = 0,31\text{ G}^2$  bzw.  $0,27\text{ G}^2$  bewährt sich insofern, als die mit diesen Werten erhaltenen Differenzkurven  $g_B(H)$  eine weitgehend eingeschränkte Mittelkomponente aufweisen, wie es in Analogie zu den Resultaten an der deuterierten Verbindung erwartet werden muß. Legt man höhere Werte, wie z. B.  $\overline{\Delta H_M^2} = 0,50\text{ G}^2$  zugrunde, so verbleibt eine, wenn auch schwache Mittelkomponente, und die Nulllinie wird von der Differenzkurve  $g_B(H)$  unterschritten. Für kleinere Werte schließlich stülpt sich in der Resonanzmitte eine rasch die Nulllinie nach unten überschreitende Spitze aus. Es existiert also ein gewisses Intervall günstiger  $\overline{\Delta H_M^2}$ -Werte, in dem plausible Differenzkurven entstehen.

Messen wir nun den Abstand  $d_s$  der Extremwerte der Mittelkomponente an der differentiellen Kurve  $g'(H)$ , so finden wir  $d_s = (1,11 \pm 0,06)\text{ G}$ . Unter der Voraussetzung, daß diese Kurve tatsächlich eine Gaußkurve sei, gelangt man mit Hilfe des Zusammenhangs

$$d_s = 2\sqrt{\overline{\Delta H_M^2}} \quad (8)$$

zu dem Wert  $\overline{\Delta H_M^2} = (0,31 \pm 0,03)\text{ G}^2$ . Durch diese Übereinstimmung mit dem bei der Subtraktion für am brauchbarsten gehaltenen Wert ist nachträglich der Beweis erbracht, daß die Auswahl der Gaußkurve als Näherung für  $g_M(H)$  sinnvoll war. Die Übereinstimmung hätte sich auch nicht erzielen lassen, wenn wir statt von Gl. (6) von einem anderen Wert des Flächenverhältnisses ausgegangen wären.

Das Experiment<sup>1)</sup> zeigt, daß mit steigender Temperatur die Aufspaltung  $\delta H$  abnimmt (vgl. Tab. 1); die Auflösung aller drei Komponenten der Linie

wird dadurch herabgesetzt. Ohne die Ursachen für diese Temperaturabhängigkeit bereits an dieser Stelle genauer zu erörtern, kann man die Zuordnungsvorschrift, wie sie oben unter Benutzung des Subtraktionsverfahrens angegeben worden ist, nur dann als brauchbare Näherung betrachten, wenn sie für alle Temperaturen mit dem gleichen Wert des durch Gl. (6) gegebenen Flächen-

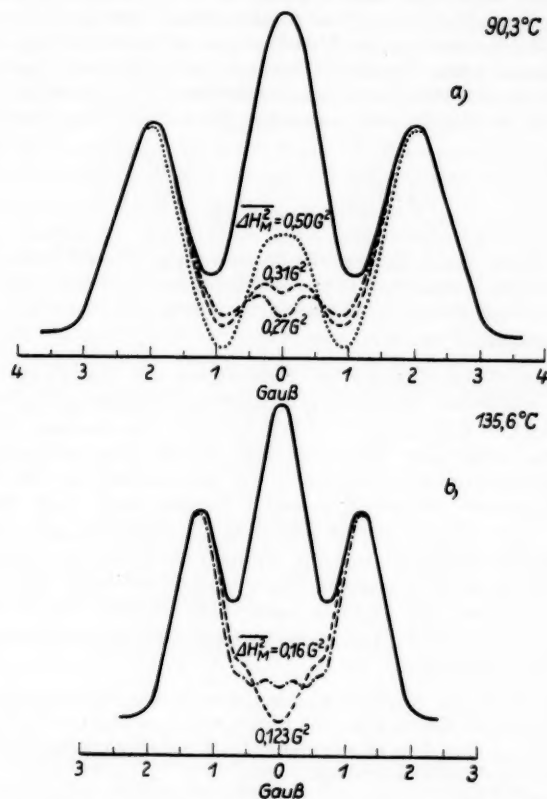


Abb. 2. Experimentell gefundene Linienformen der Protonenresonanzabsorption in p-Azoxyanisole und Differenzkurven  $g_B(H)$ , gewonnen durch Subtraktion als Gaußkurven angenäherter Mittelkomponenten für verschiedene Werte von  $\Delta H_M^2$ . a) Temperatur  $T = + 90,3^\circ \text{C}$ ; b)  $T = + 135,6^\circ \text{C}$

verhältnisses durchführbar ist. Abb. 2b zeigt das Ergebnis einer Subtraktion von Gaußkurven für eine Temperatur an der oberen Grenze des Existenzbereiches der nematischen Phase. Wieder stimmt der aus der Messung der Linienbreite  $d_e$  nach Gl. (8) gefundene Wert von  $\Delta H_M^2$  (vgl. Tab. 1) innerhalb der Fehlergrenzen mit demjenigen überein, der sich aus dem Subtraktionsverfahren

ableiten läßt. (In Abb. 2b sind Differenzkurven zu solchen Werten  $\overline{\Delta H_M^2}$  gezeichnet, die gerade noch ein brauchbares Resultat liefern.) Man kann offenbar das gleiche Verfahren für alle Temperaturen wiederholen. Aus der Konstanz des Flächenverhältnisses im nahezu gesamten Existenzbereich<sup>5)</sup> der kristallin-flüssigen Phase geht hervor, daß es keinen von der Temperatur abhängigen Anteil der Moleküle geben kann, welcher in einem völlig unorientierten Zustand mit analog zur isotropen Flüssigkeit ungehinderter Bewegungsmöglichkeit vorliegt.

Es muß bei alledem beachtet werden, daß trotz der vorliegenden Bestätigung für die Richtigkeit der durch Gl. (1) bis (7) gemachten Voraussetzungen keine exakteren Angaben über den Verlauf der Funktion  $g_B(H)$  in Nachbarschaft der Resonanzmitte zu erhalten sind, da dieses Intervall wegen der Überlagerung der Funktionen  $g_M(H)$  der direkten Messung von  $g_B(H)$  nicht zugänglich ist, ein Umstand, den wir in Abschnitt 3 berücksichtigen müssen.

Nach — wenigstens näherungsweise — erfolgter Zuordnung der Komponenten kann jetzt auch das 2. Moment der Benzolprotonen  $\overline{\Delta H_B^2}$  aus den

Tabelle 1

Temperatur [°C]	$\delta H$ [G] (exper.)	$\overline{\Delta H^2}$ [G <sup>2</sup> ] (exper.)	$\overline{\Delta H_M^2}$ [G <sup>2</sup> ] (exper., Gl. (8))	$\overline{\Delta H_B^2}$ [G <sup>2</sup> ] (Gl. (10))
	± 3%	± 8%	± 0,05 G <sup>2</sup>	± 8%
90,3	4,02	2,31	0,31	3,81
99,2	3,90	2,08	0,36	3,37
104,0	3,84	2,33	0,29	3,86
105,0	3,60	2,07	0,23	3,45
110,2	3,66	1,89	0,29	3,09
112,3	3,61	2,03	0,23	3,38
117,3	3,47	1,97	0,25	3,26
117,5	3,47	1,85	0,23	3,07
119,9	3,39	1,87	0,23	3,10
122,5	3,35	1,84	0,21	3,06
124,8	3,15	1,50	0,23	2,45
126,7	3,11	1,46	0,22	2,39
129,6	3,01	1,41	0,17	2,34
131,1	2,81	1,30	0,17	2,15
132,0	2,81	1,26	0,16	2,08
133,1	2,67	1,14	0,13	1,90
133,9	2,63	1,13	0,14	1,87
134,6	2,50	1,02	0,12	1,69
135,1	2,48	1,02	0,11	1,70
135,6	2,40	0,90	0,12	1,48
136,0	2,25	0,82	0,10	1,35

experimentellen Werten  $\overline{\Delta H^2}$  berechnet werden. Wendet man die Van Vlecksche Formel<sup>7)</sup> für das mittlere 2. Moment eines Systems  $N$  miteinander

<sup>7)</sup> J. H. Van Vleck, Physic. Rev. **74**, 1168 (1948).

wechselwirkender Spins

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{3}{2} \frac{I(I+1)}{N} g^2 \beta_K^2 \sum_{j>k} (3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1)^2 r_{jk}^{-6} \quad (9)$$

—  $I$  = Kernspin,

$g$  = Kern- $g$ -Faktor,

$\beta_K$  = Kernmagneton,

$\Theta_{jk}$  = Winkel zwischen Verbindungsvektor  $r_{jk}$  der Kerne  $j$  und  $k$  und Magnetfeldrichtung,

$r_{jk}$  = Abstand der Kerne  $j$  und  $k$  —

auf die beiden miteinander nicht wechselwirkenden Teilspinsysteme der  $M$ - und der  $B$ -Protonen an, so folgt nach einfacher Rechnung

$$\overline{\Delta H_B^2} = \frac{7}{4} \overline{\Delta H^2} - \frac{3}{4} \overline{\Delta H_M^2} = \frac{7}{4} \overline{\Delta H^2} - \frac{3}{16} d_e^2, \quad (10)$$

wobei die zu den Ausdrücken  $\overline{\Delta H_B^2}$  und  $\overline{\Delta H_M^2}$  gehörigen Summen keine Glieder der gegenseitigen Wechselwirkung von  $B$ - und  $M$ -Protonen enthalten. Die mittels Gl. (8) aus den experimentellen  $g(H)$ -Kurven bestimmten Werte von  $\overline{\Delta H_M^2}$  sind zwar, da ihre Absolutwerte klein sind, mit einem erheblichen relativen Fehler behaftet, doch wird hierdurch wegen

$$\overline{\Delta H_M^2} \ll \overline{\Delta H_B^2} \quad (11)$$

die Genauigkeit der nach Gl. (10) berechneten Werte von  $\overline{\Delta H_B^2}$  nicht wesentlich beeinträchtigt. Auf die Diskussion der in Tab. 1 verzeichneten Werte kommen wir in den folgenden Abschnitten zurück.

### 3. Bestimmung der Linienform einer anisotropen Winkelverteilung starrer 2-Spin-Systeme

Nach der in Abschnitt 2 erfolgten, auf der Einführung vereinfachender Annahmen basierenden Zuordnung der Linienkomponenten besteht der Informationsgehalt einer bei bestimmter Temperatur registrierten Absorptionslinie aus der Kenntnis der beiden Größen  $\overline{\Delta H_B^2}$  und  $\overline{\Delta H_M^2}$ , der des Betrages der Aufspaltung  $\delta H$  und vor allem derjenigen der Linienformfunktion  $g_i(H)$  mit Ausnahme eines gewissen, die Resonanzmitte umgebenden Feldstärkeintervalls. Wir fassen zunächst den zuletzt genannten Punkt ins Auge, indem wir die Funktion  $g_B(H)$  theoretisch zu bestimmen versuchen. Eine solche Rechnung hat auszugehen von einer Zusammensetzung der Linie aus einer Vielzahl von Einzellinien, wobei jedoch die Grundform einer solchen Einzellinie von möglichst einfacher Gestalt sein muß. Spence, Jain und Mitarbeiter<sup>4)</sup> erkannten in der kernmagnetischen Dipolwechselwirkung der Benzolprotonen den die Linienaufspaltung in die beiden äußeren Komponenten verursachenden Mechanismus. Dabei kann als Grundform einer Einzellinie nicht die des aus den vier Benzolprotonen bestehenden 4-Spin-Systems an-

<sup>4)</sup> R. D. Spence, H. S. Gutowsky, C. H. Holm, J. chem. Physics **21**, 1891 (1953).

gesetzt werden. Die Multiplizität dieser Grundform wäre, wie eine Betrachtung der von Bersohn, Gutowsky<sup>9)</sup> und von Tomita<sup>10)</sup> behandelten tetraederförmigen 4-Spin-Systeme lehrt, für diesen Zweck zu hoch, die Rechnung würde erheblich kompliziert.

Wir betrachten daher die aus Abstandsgründen am stärksten miteinander wechselwirkenden Spins der 2,3- bzw. der 5,6-*B*-Protonen als Grundform und schätzen den Einfluß der gegenseitigen Dipolwechselwirkung zwischen den 2,3-Protonen einerseits und den 5,6-Protonen andererseits auf das 2. Moment mit Hilfe der Gl. (9) ab (vgl. Abb. 3). Zusätzlich wollen wir berücksichtigen, daß infolge der kaum behinderten Längsachsenrotation der Moleküle, die wir als die eigentliche Ursache für das Auftreten einer weitgehend in Komponenten aufgelösten Linienform angesehen haben<sup>1)</sup>, Gl. (9) zu modifizieren ist. Nach Gutowsky und Pake<sup>11)</sup> ist bei hinreichend großer Reorientierungsrate, d. h. für

$$2\pi\delta\nu\tau_c \ll 1 \quad (12)$$

( $\delta\nu$  = Frequenzbreite der Kernresonanzlinie)

und bei freier Rotation sowie bei Reorientierungen in einem  $n$ -fach periodischen Potential ( $n \geq 3$ ) der Ausdruck  $3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1$  zu ersetzen durch den azimutalen Mittelwert:

$$\overline{3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1}^\phi = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1) (3 \cos^2 \Theta' - 1), \quad (13)$$

wobei  $\gamma_{jk}$  der Winkel zwischen dem Paarverbindungsvektor  $r_{jk}$  und der Drehachse,  $\Theta'$  derjenige zwischen der letzteren und der Richtung des starken Magnetfeldes ist. Weiterhin sind die in Gl. (9) auftretenden Quadrate  $(3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1)^2$  entsprechend durch die Quadrate über die Mittelwerte (Gl. (13)) zu ersetzen.

Man erhält nach einfacher Rechnung für ein mit der Längsachse um den Winkel  $\Theta'$  gegen die Magnetfeldrichtung geneigtes Molekül mit  $\gamma_{23} = 0^\circ$ ,  $\gamma_{26} = 90^\circ$ ,  $\gamma_{25} = 60^\circ$ ,  $I = 1/2$ ,  $g = 5,5851$  und mit den Bezeichnungen der Abb. 3:

$$\overline{\Delta H_{B[1G^2]}^2} = 223,7 (3 \cos^2 \Theta - 1)^2 \left( \frac{2}{r_{23}^6} + \frac{1}{2 r_{26}^6} + \frac{1}{32 r_{25}^6} \right). \quad (14)$$

Die Abstände sind dabei in Å einzusetzen. Hierbei ist der kleine Winkel zwischen der Moleküllängsachse und der Paraachse vernachlässigt worden

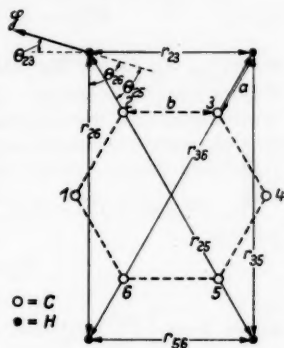


Abb. 3. Zur Abschätzung der kernmagnetischen Dipolwechselwirkung von 2,3- und 5,6-Benzolprotonen

<sup>9)</sup> R. Bersohn, H. S. Gutowsky, J. chem. Physics **22**, 651 (1954).

<sup>10)</sup> K. Tomita, Physic. Rev. **89**, 429 (1953).

<sup>11)</sup> H. S. Gutowsky, G. E. Pake, J. chem. Physics **18**, 162 (1950).



( $\Theta' \approx \Theta \equiv \Theta_{23}$ ). Mit Hilfe der aus den bekannten Kernabständen  $a = 1,04 \text{ \AA}$ ,  $b = 1,40 \text{ \AA}$  berechenbaren Werte  $r_{23} = r_{56} = 2,45 \text{ \AA}$ ;  $r_{21} = r_{35} = 4,23 \text{ \AA}$ ;  $r_{25} = r_{36} = 4,88 \text{ \AA}$  folgt:

$$\Delta H_B^2 = 2,07 (3 \cos^2 \Theta - 1)^2 (1 + \varepsilon_{21} + \varepsilon_{25}), \quad (15)$$

wobei  $\varepsilon_{23}$ ,  $\varepsilon_{25}$  kleine Korrekturgrößen sind, deren Summe nur etwa 1 % des Wertes von  $\Delta H_B^2$  beträgt. Danach kann man also die von der gegenseitigen Wechselwirkung der beiden Protonenpaare des Benzolkerns herrührenden Beiträge vernachlässigen und somit von dem Liniendublett ausgehen, welches von einem 2-Spin-System erzeugt wird<sup>12)</sup>.

Ist  $H^*$  das Resonanzfeld, so liegen die beiden Linien bei den Feldstärkenwerten

$$H_0 = H^* \pm \alpha (3 \cos^2 \Theta - 1), \quad (16)$$

wobei  $\alpha = \frac{3}{4} \frac{g \beta_K}{r_{23}^3}$  in unserem Fall den Wert 1,44 G besitzt. Die Gleichgewichtsbesetzungszahlen der Triplett-niveaus, zu denen die beiden durch Gl. (16) bestimmten Übergänge gehören, unterscheiden sich im Bereich der verwendeten Feldstärke- und Temperaturwerte um weniger als  $10^{-5}$ , so daß die zu beiden Vorzeichen von Gl. (16) gehörenden Übergänge praktisch gleich wahrscheinlich sind. Befindet sich in dem Winkelintervall  $\Theta \dots \Theta + d\Theta$  der Anteil  $f(\cos \Theta) d \cos \Theta$  aller Paarverbindungsvektoren der 2,3- (bzw. 5,6-) Protonen und damit in erster Näherung aller Moleküllängsachsen, so ist die Gesamtzahl aller Übergänge  $n$ :

$$n \sim \int_0^1 f(\cos \Theta) d \cos \Theta. \quad (17)$$

Um zur Linienform zu gelangen, muß man das Integral Gl. (17) in ein solches über die Feldstärke  $H_0$  überführen. Der Zusammenhang zwischen den beiden unabhängigen Variablen  $x = \cos \Theta$  und  $H_0$  ist dabei durch die als Transformation aufzufassende Gl. (16) gegeben. Die Umkehrung von Gl. (16) liefert

$$x_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( 1 \pm \frac{H_0 - H^*}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (18)$$

Dabei gehören die beiden Zweige dieser Funktion zu den Intervallen

$$\begin{aligned} -\alpha &\leq H_0 - H^* \leq 2\alpha, \\ -2\alpha &\leq H_0 - H^* \leq \alpha. \end{aligned} \quad (19)$$

Außerhalb des Bereiches  $|H_0 - H^*| > 2\alpha$  ist die Funktion  $x(H_0)$  nicht erklärt. Entsprechend Gl. (19) spaltet das Integral Gl. (17) nach der Trans-

<sup>12)</sup> G. E. Pake, J. chem. Physics **16**, 327 (1948).

formation in eine Summe zweier Integrale auf:

$$\int_0^1 f(x) dx = \int_{H^*-\alpha}^{H^*+2\alpha} f[x_+(H_0)] \frac{dx_+}{dH_0} dH_0 + \int_{H^*-2\alpha}^{H^*+\alpha} f[x_-(H_0)] \frac{dx_-}{dH_0} dH_0 \quad (20)$$

$$= \int_{H^*-\alpha}^{H^*+2\alpha} p_+(H_0) dH_0 + \int_{H^*-2\alpha}^{H^*+\alpha} p_-(H_0) dH_0.$$

Bis auf konstante Faktoren sind die Funktionen

$$p_{\pm}(H_0) = f[x_{\pm}(H_0)] \frac{dx_{\pm}}{dH_0}, \quad (21)$$

in die  $x_{\pm}(H_0)$  aus Gl. (18) und

$$\frac{dx_{\pm}}{dH_0} = \frac{1}{2\sqrt{3}\alpha} \left( 1 \pm \frac{H_0 - H^*}{\alpha} \right)^{-1} \quad (22)$$

einzusetzen sind, Gewichtsfunktionen für die Einzellinien, aus deren Superposition sich die resultierende Linienform  $g_B(H)$  ergeben wird. Es ist leicht verständlich, daß die Linienform einer derartigen Einzellinie nicht als Deltafunktion aufzufassen ist, denn dies wäre nur für vollständig isolierte 2-Spin-Systeme richtig. Die bisher unberücksichtigt gebliebene Wechselwirkung der 2,3-Protonen mit allen anderen im gleichen Molekül befindlichen Protonen sowie die noch vorhandenen intermolekularen Beiträge stellen wir nun pauschal dadurch in Rechnung, daß wir die Deltafunktionen der Einzellinien zu Gaußkurven verbreitern. Der durch die angeführten „äußeren“ Wechselwirkungsbeiträge bestimmte Linienbreitenparameter dieser Einzellinien sei mit  $\Delta H_e^2$  bezeichnet;  $\overline{\Delta H_e^2}$  ist das 2. Moment der Einzellinie. Mit den Gewichtsfunktionen von Gl. (21) lautet dann die resultierende Linienform:

$$g_B(H) = \int_{H^*-\alpha}^{H^*+2\alpha} p_+(H_0) e^{-\frac{(H-H_0)^2}{2\Delta H_e^2}} dH_0 + \int_{H^*-2\alpha}^{H^*+\alpha} p_-(H_0) e^{-\frac{(H-H_0)^2}{2\Delta H_e^2}} dH_0 \quad (23)$$

$$= \int_0^{\infty} p(H_0) e^{-\frac{(H-H_0)^2}{2\Delta H_e^2}} dH_0$$

$$\text{mit } p(H_0) = \begin{cases} p_-(H_0); & -2\alpha \leq H_0 - H^* < -\alpha \\ p_+(H_0) + p_-(H_0); & -\alpha \leq H_0 - H^* \leq +\alpha \\ p_+(H_0); & \alpha < H_0 - H^* \leq +2\alpha \\ 0 & |H_0 - H^*| > 2\alpha. \end{cases}$$

Verwenden wir für beide Kurvenäste  $p_+(H_0)$ ,  $p_-(H_0)$  bzw. die Substitutionen

$$u = 1 \pm \frac{H_0 - H^*}{\alpha} \quad (24)$$

unter Berücksichtigung von

$$\begin{aligned} dH_0 &= \alpha du & \text{für } p_+(H_0), \\ dH_0 &= -\alpha du & \text{für } p_-(H_0), \end{aligned} \quad (25)$$

so läßt sich Gl. (23) unter Verwendung von Gl. (18), (21) und (22) bis auf konstante Faktoren schreiben:

$$\begin{aligned} g_B(H) &= \int_0^3 \frac{F(u)}{\sqrt{u}} \left\{ \exp \left[ -\frac{1}{2\Delta H_e^2} [(H^* - H) + \alpha(u-1)]^2 \right] \right. \\ &\quad \left. + \exp \left[ -\frac{1}{2\Delta H_e^2} [-(H^* - H) + \alpha(u-1)]^2 \right] \right\} du \end{aligned} \quad (26)$$

mit

$$F(u) = f\left(\sqrt{\frac{u}{3}}\right). \quad (27)$$

Die ursprüngliche unabhängige Variable  $H_0$  ist hierin nicht mehr enthalten, da auch die Verteilungsfunktion  $f$  und damit  $F$  von  $H_0$  nur in Gestalt der Kombination  $f[u(H_0)]$  abhängt.

Gl. (26) wurde abgeleitet unter der Voraussetzung einer starren Molekülanordnung bzw. starrer 2-Spin-Systeme. Sie bleibt auch dann noch gültig, wenn Schwankungen des Winkels  $\Theta$  so langsam erfolgen, daß ihre Frequenz klein gegen die Frequenzlinienbreite der Resonanzkurve ist, d. h. daß Ungleichung (12) nicht erfüllt ist. Schwankungen dieser Art, die die Ursache für das von Tropper<sup>13)</sup> untersuchte Funkelphänomen bilden, werden nach der Schwarmtheorie der kristallinen Flüssigkeiten als thermische Rotations-schwingungen der Schwärme — d. h. mehr oder weniger gut geordneter Mikrobereiche — gedeutet. Die Reorientierungszeiten liegen in der Größenordnung von  $10^{-2} \dots 10^{-1}$  s. Aber auch die mit sehr kurzer, also Ungl. (12) erfüllender Korrelationszeit  $\tau_c$  erfolgende Reorientierung der Einzelmoleküle um ihre Längsachse würde nach Gl. (13) bei genauer Übereinstimmung der letzteren mit der Paraachse an der Gültigkeit von Gl. (26) nichts ändern. Die Funktion  $f(u)$  beschreibt eine Winkelverteilung der Moleküllängsachsen, die wir in diesem Sinne als quasistationär bezeichnen wollen. Wie  $f(u)$  auch beschaffen sein mag, so liegt für homogen orientierte Proben, die durch ein Magnetfeld geordnet worden sind, ein absolutes Maximum bei  $\Theta = 0$ , d. h. bei  $u = 3$ , da dieser Ausrichtung ein Minimum der im Magnetfeld erhaltenen potentiellen Energie entspricht.

Über einen aus der Richtungsabhängigkeit des 2. Moments der Protonenabsorption einer smektischen Probe abgeleiteten Beweis dieser Tatsache wurde bereits berichtet<sup>1)</sup>. Auch das Verhalten der Linienform einer kristallinen Probe von p-Azoxyanisol bei Rotation um eine Achse senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes<sup>14)</sup> läßt auf diese Tatsache schließen.

<sup>13)</sup> H. Tropper, Ann. Physik (5) **30**, 371 (1937).

<sup>14)</sup> H. Lippmann, Ann. Physik (7) **1**, 157 (1958).

Der einfachste Ansatz für  $f(u)$  ist der einer Boltzmannverteilung der diamagnetisch-anisotropen Schwärme (oder Volumelemente) im Magnetfeld; er wurde als Ausgangspunkt der Schwarmtheorie benutzt<sup>15)</sup>. Selbst, wenn man sich dieser Theorie in ihrer konsequenten Form nicht anschließt, ist der Ansatz

$$f(\cos \Theta) \sim e^{c^* \cos^2 \Theta} \quad (28)$$

eine sinnvolle Näherung (vgl. Abschn. 6, Nr. 3).  $c^*$  stellt ein Maß für den Grad der Anisotropie oder der Ordnung dar; in der Schwarmtheorie hat  $c^*$  die Bedeutung

$$c^* = \frac{V_s \Delta\mu}{8\pi k T} H^2 \quad (29)$$

( $V_s$  = Schwarmvolumen;  $\Delta\mu = \mu_{\parallel} - \mu_{\perp}$  = Permeabilitätsanisotropie).

Bei isotroper Verteilung hat  $c^*$  den Wert 0, bei einer ideal homogen orientierten Probe ist  $c^* = \infty$ . Nach Gl. (18), (24) und (27) folgt aus Gl. (28):

$$F(u) \sim e^{cu} \quad (30)$$

mit

$$c = c^*/3. \quad (30a)$$

Nach Gl. (26) ist die Gewichtsfunktion für die Verteilung der Einzellinien jetzt  $F(u)/\sqrt{u}$ ; für den späteren Vergleich von  $g_B(H)$ -Kurven zu verschiedenen  $c$ -Werten muß sie normiert werden. Beseitigt man die für die Auswertung des Integrals störende Divergenz durch die Substitution  $u = z^2$ , so ergibt sich schließlich für die Linienformfunktion:

$$g_B(H) = \varphi(H; c, \Delta H_e^2) = \left[ \int_0^{\sqrt{3}} e^{cz^2} dz \right]^{-1} \int_0^{\sqrt{3}} e^{cz^2} \cdot \left\{ \exp \left[ -\frac{1}{2\Delta H_e^2} [(H^* - H) + \alpha(z^2 - 1)]^2 \right] + \exp \left[ -\frac{1}{2\Delta H_e^2} [-(H^* - H) + \alpha(z^2 - 1)]^2 \right] \right\} dz. \quad (31)$$

Während der Nenner gemäß

$$\int_0^{\sqrt{3}} e^{cz^2} dz = \sqrt{3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{3^n}{(2n+1)n!} c^n \quad (32)$$

berechnet werden kann, ist der Zähler durch numerische Integration zu ermitteln. Es interessiert dabei vor allem, wie sich  $g_B(H)$  mit zunehmender Anisotropie, d. h. mit wachsendem  $c$  ändert. Die Bedeutung der Linienbreite der Einzellinien geht unter anderem daraus hervor, daß bei Vernachlässigung der oben definierten äußeren Wechselwirkung ( $\Delta H_e^2 = 0$ ) die Funktion

<sup>15)</sup> Vgl. z. B. V. Fréedericksz, A. Repiewa, Z. Physik **42**, 532 (1927).

$g_B(H)$  über alle Grenzen wächst, wenn sich  $|H^* - H|$  dem Werte  $\alpha$  nähert. Da die Auswertung infolge der erheblichen Änderungen des Integranden im Integrationsintervall die Unterteilung in eine große Anzahl von Teilintervallen erfordert, beschränken wir uns auf die Untersuchung für nur zwei geeignet gewählte Werte von  $\Delta H_e^2$ . Die Größenordnung der unteren Grenze für die äußere Verbreiterung  $\Delta H_e^2$  kann man — zumindest für den Fall homogener Orientierung ( $\Theta = 0$ ) — aus dem Betrag der in Gl. (15) auftretenden Korrekturgrößen abschätzen; danach ist  $\Delta H_e^2 \approx 0,10 \text{ G}^2$ , wobei hier nur die Dipolwechselwirkungen innerhalb eines Benzolkernes berücksichtigt sind.

Einen oberen Grenzwert erhält man näherungsweise aus den experimentellen Resonanzlinien, wenn man die Tatsache benutzt, daß die Linienform für den Grenzfall  $c \rightarrow \infty$  in zwei Gaußkurven zerfällt, deren Abstand  $\delta H = 4\alpha$  beträgt. Die Linienbreite einer solchen Gaußkurve sollte nur noch von  $\Delta H_e^2$  abhängen; bezeichnet  $d'_e$  den Abstand der Extremwerte der differentiellen Kurve, und zwar einer äußeren Komponente, so gilt analog zu Gl. (8)

$\Delta H_e^2 = \frac{1}{4} d'_e{}^2$ . Experimentell findet man eine lineare Abhängigkeit der Gestalt

$$d'_e = \frac{1}{8} \delta H + 0,4$$

und daraus für  $\delta H = 4\alpha$ :  $\Delta H_e^2 = 0,3 \text{ G}^2$ .

In Abb. 4 sind die aus Gl. (31) berechneten Linienformfunktionen für verschiedene Werte der Konstante  $c$  dargestellt, Abb. 4a zeigt die Ergebnisse für  $\Delta H_e^2 = 0,50 \text{ G}^2$ , 4b für  $\Delta H_e^2 = 0,10 \text{ G}^2$ . In gleichem Maßstab und auf denselben Flächeninhalt normiert sind in Abb. 4c die experimentell gewonnenen Linienformfunktionen, wie sie sich nach der in Abschnitt 2 behandelten Subtraktion der  $g_M(H)$ -Kurve ergeben, für je eine Temperatur am oberen und am unteren

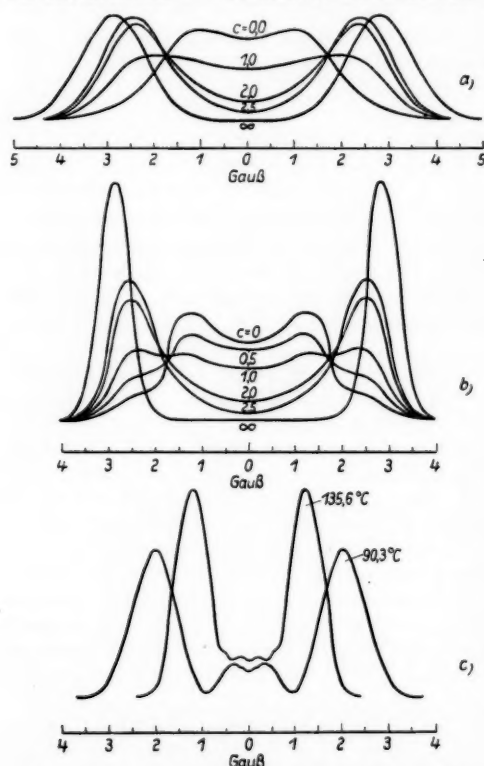


Abb. 4. Theoretische Linienformen  $g_B(H)$ , berechnet nach Gl. (31): a) für  $\Delta H_e^2 = 0,50 \text{ G}^2$ ; b) für  $\Delta H_e^2 = 0,10 \text{ G}^2$ . Zum Vergleich: c) Experimentell und durch Subtraktion gefundene Linienform zu 2 verschiedenen Temperaturen, auf gleichen Flächeninhalt normiert (s. Abb. 2)

Ende des Existenzbereiches der kristallin-flüssigen Phase eingetragen (bei  $+90,3^\circ \text{C}$  liegt eine unterkühlte nematische Schmelze vor).

Der Vergleich zeigt folgendes: Abgesehen von dem Betrag der Aufspaltung entsprechen die errechneten Linienformen den experimentell bestimmten um so besser, je größer  $c$  gewählt wird. Betrachtet man in Abb. 4b nur eine der beiden Linienkomponenten, so ist die mit steigenden Werten von  $c$  sich verbessernde Symmetrie ihrer beiden Flanken bei  $c = 2,5$  schon der der reinen Gaußkurve so nahe, daß sich ein exakter Wert von  $c$  den fast völlig symmetrischen Linien, die das Experiment liefert, nicht zuordnen läßt. Die Aufspaltung  $\delta H$  der experimentellen Kurven ist hingegen selbst für die tiefste Temperatur noch merklich kleiner als nach dem verwendeten Modell theoretisch zu erwarten ist, wobei man natürlich von den Fällen  $c = 0 \dots 0,5$  abzu-sehen hat, da diese den Grenzfall verschwindender Anisotropie darstellen.

Es läßt sich also für die Werte von  $c$  ein Bereich abgrenzen, für den die Linie ihrer Form nach mit den errechneten Funktionen  $g_B(H)$  übereinstimmt, und zwar gilt

$$2,5 < c < \infty \quad \text{mit} \quad 5,15 \text{ G} < \delta H < 5,76 \text{ G}. \quad (33)$$

Die Schreibweise „ $c = \infty$ “ ist dabei nur symbolisch zu verstehen; physikalisch unterscheidet sich bereits ein ziemlich kleiner  $c$ -Wert (z. B. 100) kaum mehr von diesem Grenzfall. Der Übergang zu einem Wert in der Größenordnung der oberen Grenze von  $\overline{\Delta H_B^2}$ , z. B.  $0,50 \text{ G}^2$  (Abb. 4a), ändert daran prinzipiell nichts; infolge der größeren Breite der Einzellinien sind die Kurven hier weniger scharf ausgeprägt.

Betrachten wir nun noch die letzte, experimentell zugängliche Kenngröße, das 2. Moment der Benzolprotonen  $\overline{\Delta H_B^2}$ , so ergibt sich aus Gl. (9) mit Hilfe der Verteilungsfunktion Gl. (28):

$$\overline{\Delta H_B^2} = \frac{9}{16} g^2 \beta_K^2 \frac{\int_0^\pi e^{c^* \cos^2 \Theta} (3 \cos^2 \Theta - 1)^2 \sin \Theta d\Theta}{\int_0^\pi e^{c^* \cos^2 \Theta} \sin \Theta d\Theta} = \alpha^2 M(c) \quad (34)$$

mit  $c = c^*/3$ . Abb. 5 zeigt den Verlauf von  $\overline{\Delta H_B^2}$  als Funktion von  $c$ <sup>16)</sup>. Man erkennt, daß  $\overline{\Delta H_B^2}$  oberhalb des Wertes  $c = 2,5$  noch verhältnismäßig stark mit zunehmendem Wert von  $c$  anwächst. Die Bestimmung eines exakten  $c$ -Wertes aus den experimentellen  $\overline{\Delta H_B^2}$ -Werten scheitert aber erwartungsgemäß daran, daß dem Werte  $c = 2,5$  bereits  $\overline{\Delta H_B^2} = 5,43 \text{ G}^2$  entspricht, während der höchste experimentelle Wert nach Tab. 1 bei nur etwa  $3,8 \text{ G}^2$  liegt. Der diesem nach Abb. 5 entsprechende  $c$ -Wert von 1,3 steht aber nach Abb. 4 in Widerspruch zu der experimentell beobachteten Linienform und damit zu Ungl. (33). Daran ändert sich auch nichts Merkliches, wenn man

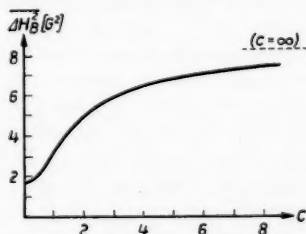


Abb. 5. 2. Moment  $\overline{\Delta H_B^2}$  als Funktion von  $c$  (Gl. (34))

<sup>16)</sup> Die durch Näherungsverfahren gewonnene Kurve  $M(c)$  wurde freundlicherweise von Herrn Dr. K.-H. Weber zur Verfügung gestellt.

die in Ansatz Gl. (34) vernachlässigte äußere Verbreiterung  $\overline{\Delta H}_e^2$  in Rechnung stellt, was am einfachsten durch Ermittlung der 2. Moments der in Abb. 4a und 4b aufgezeichneten Linienformfunktionen möglich ist. Für  $c = \infty$  sind danach z. B. zu ersetzen  $\overline{\Delta H}_B^2 = 8,27 \text{ G}^2$  durch  $8,33 \text{ G}^2$  für  $\overline{\Delta H}_e^2 = 0,1 \text{ G}^2$  und durch  $8,64 \text{ G}^2$  für  $\overline{\Delta H}_e^2 = 0,5 \text{ G}^2$ ; die Abweichungen sind also kleiner als die experimentellen Unsicherheiten.

Aus diesen Überlegungen geht hervor, daß die eingangs vorausgesetzte quasistationäre Winkelverteilung der Moleküllängsachsen zu Widersprüchen mit den experimentellen Befund führt. Die Ursache dieser Diskrepanz ist vor allem in der bisher vernachlässigten thermischen Beweglichkeit der Moleküle zu suchen; es wird sich dabei zeigen, daß die aus der bisherigen Untersuchung resultierende Ungl. (33) in einem etwas modifizierten Sinn ihre Bedeutung beibehält.

#### 4. Einfluß der Wärmebewegung der Moleküle auf Linienform und zweites Moment

Die folgenden Ausführungen beziehen sich wiederum auf die Linienform der  $B$ -Protonen  $g_B(H)$ ; der Einfluß der Bewegung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe auf die Breite der Mittelkomponente soll in Abschnitt 5 behandelt werden. Die intramolekulare kernmagnetische Wechselwirkung zwischen den  $B$ -Protonen, von der wir hier ebenfalls den überwiegenden Anteil der paarweisen Wechselwirkung der 2,3- bzw. 5,6-Protonen besonders betrachten wollen, kann durch die thermisch aktivierten Freiheitsgrade der Rotation des Moleküls reduziert werden. Auf Grund der stäbchen- oder walzenförmigen Gestalt der letzteren ist die Rotation um die Längsachse sehr wenig behindert, die Rotationen um die Querachsen, d. h. um alle Achsen senkrecht zur Längsachse sind dagegen stark behindert. Man erkennt aus Gl. (13), daß wegen des verhältnismäßig kleinen Winkels  $\gamma$  zwischen Paraachse und Moleküllängsachse, der aus Stuart-Briegleb-Modellen zu etwa  $10^\circ$  abgeschätzt werden kann<sup>17)</sup>, der Effekt der Längsachsenrotation ziemlich klein ist. Bezeichnet  $\Theta_i$  wieder den Winkel zwischen der Längsachse eines Moleküls ( $i$ ) und dem Magnetfeld, so wird die Aufspaltung  $\delta H_i = 2\alpha (3 \cos^2 \Theta_i - 1)$  zweier Einzellinien (Gl. (16)) nach Gl. (13) um den Faktor

$$R_i = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \gamma - 1), \quad (35)$$

d. h. bei  $\gamma = 10^\circ$  nur um 4,5 %, deren 2. Moment  $\overline{\Delta H}_i^2$  um das Quadrat von  $R_i$ , also für  $\gamma = 10^\circ$  um 8,9 % reduziert. Man gelangt dadurch aber weder vom oberen Grenzwert  $\delta H = 5,76 \text{ G}$  (Ungl. (33)) noch vom entsprechenden Wert  $\overline{\Delta H}_B^2 = 8,27 \text{ G}^2$  aus in den Bereich der experimentell gefundenen Werte hinein.

Die Rotationsbeweglichkeit um die Querachsen hingegen wirkt sich stärker aus, obwohl diese Bewegung stark behindert sein muß, um ein gewisses Maß von Fernordnung zu ermöglichen. Aus dem Vorhandensein dieser Behinderung

<sup>17)</sup> W. Maier, A. Saupe, Z. physik. Chem. 6, 327 (1956).



ist zu schließen, daß die Moleküllängsachsen um gewisse Bezugslagen schwanken, deren Winkelverteilung durch den mit Hilfe der Anisotropiekonstante  $c$  charakterisierten „makroskopischen“ Ordnungsgrad gegeben ist. In der Sprechweise der Schwarmtheorie wären diese Bezugslagen mit den „Schwarmachsen“ identisch, d. h. mit denjenigen Richtungen, in denen die parallelgestellten Moleküllängsachsen in den einzelnen Schwärmen orientiert sind. Unabhängig von der Konzeption der Schwärme entstehen Potentialwälle in Richtung der Vorzugsorientierung, durch die Rotationen um die Querachsen behindert werden.

Ein im Kraftfeld eines harmonischen Potentials  $U = m \omega_0^2 x^2$  gebundenes Teilchen der Masse  $m$ , das der Wärmebewegung unterworfen ist, besitzt im Gleichgewichtszustand ein von der Reibung unabhängiges mittleres Schwan-  
 kungsquadrat<sup>18)</sup>  $\overline{x^2} = kT/m\omega_0^2$ . Die formale Übertragung auf Rotations-  
 schwankungen langgestreckter Teilchen mit dem Trägheitsmoment  $J$  um  
 irgendeine Querachse (bei vernachlässigbar kleinem Trägheitsmoment um  
 die Längsachse) führt zu dem mittleren Winkelschwankungsquadrat  $\overline{\beta^2} =$   
 $kT/J\omega_0^2$ . Durch Einsetzen von Zahlenwerten für das p-Azoxyanisolemökül  
 überzeugt man sich leicht, daß die zu Schwankungsquadraten der Größen-  
 ordnung 0,1...0,5 korrespondierende Frequenzkonstante genügend groß ist,  
 um die Linienbreite zu beeinflussen. Dieses Modell ist jedoch vor allem des-  
 halb stark schematisiert, da die aus rein sterischen Gründen zustande ge-  
 kommenen Potentialwälle selbst statistisch fluktuieren. Mit zunehmender  
 Temperatur werden sie im Mittel gegenüber dem stationären Fall erniedrigt  
 erscheinen, so daß  $\overline{\beta^2}$  stärker als proportional zur Temperatur zunehmen kann.  
 Offenbar kann man den Einfluß der Rotationsschwingungen um irgendwelche  
 Querachsen (= Achsen senkrecht zur Moleküllängsachse) auf die Aufspaltung  
 $\delta H_i$  einer Einzellinie dadurch berücksichtigen, daß man den Ausdruck  
 $3 \cos^2 \Theta_i - 1$  ersetzt durch einen über die Schwankung gebildeten Mittel-  
 wert. Als Maß für die Größe der Schwankung kann bei der statistischen  
 Natur der Bewegung nur das mittlere Quadrat  $\overline{\beta^2}$  des Schwankungswinkels  
 beziehungsweise ein anderer geeigneter Mittelwert angesehen werden.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn die Bezugslagen sämtlich  
 parallel zur Magnetfeldrichtung orientiert sind, also für  $c = \infty$ . Dann treten  
 in dem durch die Magnetfeldrichtung gelegten Polarkoordinatensystem  
 $\Theta, \varphi$  keine azimutalen Schwankungen der Moleküllängsachse auf, wenn man  
 annimmt, daß die Schwankung stets durch die Nullage hindurchführt.  
 Der Winkel  $\Theta_i$  zwischen dem Durchstoßpunkt der  $i$ -ten Moleküllängsachse  
 durch die Einheitskugel und dem Magnetfeld schwankt statistisch, so daß  
 man schreiben kann:

$$3 \cos^2 \Theta_i - 1 = 3 \cos^2 \beta - 1, \quad (36)$$

was für kleine Werte des mittleren Schwankungswinkels ersetzt werden kann  
 durch

$$3 \cos^2 \Theta_i - 1 \approx 2 - 3 \overline{\beta^2}, \quad (36a)$$

wobei der Index  $i$  wieder weggelassen ist, da voraussetzungsgemäß für alle  
 Moleküle  $\overline{\Theta_i} = 0$  ist. Unter Berücksichtigung der Längsachsenrotation

<sup>18)</sup> S. Chandrasekhar, Rev. mod. Physics 15, 1 (1943).

(Gl. (35)) ergibt sich schließlich für die Aufspaltung

$$\delta H = 2 \alpha R_i (3 \cos^2 \Theta - 1) = 2 \alpha (3 \cos^2 \gamma - 1) \left(1 - \frac{3}{2} \overline{\beta^2}\right) \quad (37)$$

und daraus der Schwankungswinkel  $\sqrt{\overline{\beta^2}}$  selbst, oder der für diejenigen Werte von  $\overline{\beta^2}$ , für die die Näherung Gl. (36a) zu ungenau wird, vorzuziehende Ordnungsgrad

$$S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1), \quad (38)$$

der den „Mikro-Ordnungszustand“ beschreibt:  $S = 1$  für  $\overline{\beta^2} = 0$  (keine Winkelschwankungen),  $S = 0$  für  $\overline{\cos^2 \beta} = \frac{1}{3}$  (völlige Unordnung).

Für den allgemeinen Fall  $\overline{\Theta_i} > 0$ , wie er bei nicht vollkommen homogen orientierten Proben auftritt ( $c$  endlich), gelangt man zu besonders einfachen Beziehungen, wenn man annimmt, daß alle Schwankungen durch die Bezugslagen  $\Theta_0, \varphi_0$  hindurchführen, wobei die  $\Theta_0$ -Verteilung wiederum durch die Funktion  $f(\cos \Theta_0)$  aus Gl. (28) gegeben ist. Nach einem Vorschlag von Weber<sup>19)</sup> lassen sich dann die Schwankungsbewegungen der Moleküllängsachsen um die oben definierten Bezugslagen durch Präzessionen um diese Bezugslagen ersetzen. Abb. 6 zeigt einen Ausschnitt aus der Tangentialebene an die Einheitskugel im Durchstoßpunkt der Bezugslage (oben) sowie einen zugehörigen Meridianschnitt (unten). Da die Änderungen des Azimuts  $\psi$  sehr rasch erfolgen, wird jede Schwingung der Amplitude  $\beta$  ersetzt durch eine Präzession, bei der  $\beta$  als Winkel zwischen Längsachse und Bezugslage auftritt. Wegen der statistischen Änderung der Amplitude muß danach über  $\beta$  gemittelt werden. Nach Anwendung von Gl. (13) und Mittelung über  $\beta$  folgt:

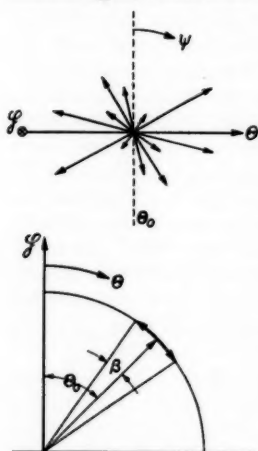


Abb. 6. Zur Herleitung von Gl. (39) und (40)

mit dem Reduktionsfaktor

$$3 \overline{\cos^2 \Theta} - 1 = R_q (3 \cos^2 \Theta_0 - 1) \quad (39)$$

$$R_q = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1). \quad (40)$$

In Analogie zu Gl. (37) muß, da sich Gl. (39) auf die Bewegung der Moleküllängsachsen bezieht, jeweils noch auf die Paraachse umgerechnet werden, was durch Multiplikation mit  $R_i$  aus Gl. (35) erfolgt, so daß das Endergebnis lautet:

$$(3 \cos^2 \Theta - 1)_{\text{eff}} = R_i R_q (3 \cos^2 \Theta_0 - 1). \quad (41)$$

<sup>19)</sup> Private Mitteilung, vgl. auch K. H. Weber, Dissertation Leipzig 1957.

Diese Beziehung gilt an sich zunächst wieder für ein Molekül (i), dessen Längsachse mit der Magnetfeldrichtung den Winkel  $\Theta_0$  bildet. Da aber  $R_i$  und  $R_q$  nicht von  $\Theta_0$  abhängig sind, wird die Aufspaltung  $\delta H_i$  jeder Einzellinie um den gleichen Faktor reduziert, so daß die Linienform bei variablem Reduktionsfaktor  $R_q$  lediglich affin in Richtung der  $H$ -Achse abgebildet werden sollte<sup>20)</sup>. Am günstigsten ist es, Gl. (41) auf die Maxima der Linienformfunktion anzuwenden, da sie besonders charakteristische Abszissenwerte darstellen.

Für den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen haben wir daher die folgende Gleichung für die Aufspaltung  $\delta H$  zugrunde zulegen:

$$\delta H = 2 \alpha R_i R_q (3 \cos^2 \Theta_0 - 1) = \frac{\alpha}{2} (3 \cos^2 \gamma - 1) (3 \cos^2 \Theta_0 - 1) (3 \cos^2 \beta - 1) \quad (42)$$

oder für kleine Werte des mittleren Schwankungswinkels:

$$\delta H \approx \alpha (3 \cos^2 \gamma - 1) (3 \cos^2 \Theta_0 - 1) \left(1 - \frac{3}{2} \beta^2\right). \quad (42a)$$

Die durch die individuellen Schwankungen der Einzelmoleküle bedingte, durch Gl. (42a) beschriebene Abnahme der Aufspaltung  $\delta H$ , die wir experimentell in mit zunehmender Temperatur steigendem Maße beobachten (Tab. 1), ist aller Wahrscheinlichkeit nach von keiner merklichen Änderung der Anisotropiekonstante  $c$  begleitet, was daraus hervorgeht, daß im gesamten Existenzbereich der nematischen Phase nahezu symmetrische äußere Linienkomponenten beobachtet werden (vgl. Abb. 4). Dabei ist jedoch stets im Auge zu behalten, daß über einen eventuellen Temperaturgang im Intervall  $2,5 < c < \infty$  nichts ausgesagt werden kann.

Bezeichnen wir die aus dem quasistationären Modell folgenden Werte für Aufspaltung und 2. Moment der  $B$ -Protonen mit  ${}_0\delta H$  bzw.  ${}_0\overline{\Delta H_B^2}$ , so ergeben sich für den Ordnungsgrad  $S$  die Beziehungen

$$S_i = \frac{2^1}{3 \cos^2 \gamma - 1} \frac{\delta H}{{}_0\delta H} = R_q, \quad (43a)$$

$$S = \frac{2}{3 \cos^2 \gamma - 1} \sqrt{\frac{\Delta H_B^2}{{}_0\overline{\Delta H_B^2}}}. \quad (43b)$$

Abgesehen von dem Gebiet von einigen Grad C unterhalb des Klärpunkts sind die Schwankungswinkel so klein, daß man  $\sqrt{\beta^2}$  aus der Näherungsformel  $\sqrt{\beta^2} \approx 0,81 \sqrt{1 - R_q}$  berechnen kann.

<sup>20)</sup> Eine von der vorstehenden abweichende Berechnung für den Mittelwert von  $(3 \cos^2 \Theta - 1)$ , die nicht das Hindurchgehen durch die Bezugslage erfordert, aber auf sehr kleine Schwankungswinkel beschränkt bleibt, führt zu einem von  $\Theta_0$  abhängigen Reduktionsfaktor  $R_q$ . Dies bedeutet streng genommen bei einer stark von der Deltafunktion abweichenden Verteilungsfunktion  $f(\cos \Theta_0)$ , daß bei zunehmendem Schwankungswinkel auch die Linienform geändert wird. Allerdings ist dieser Effekt für die relativ gut orientierte Probe, die dem Bereich  $2,5 < c < \infty$  entspricht, sehr geringfügig;  $R_q$  konvergiert für  $\Theta_0 \rightarrow 0$  nach  $R_q$ . Für das fragliche Wertintervall von  $\Theta_0$  nimmt  $R_q$  ebenso wie  $R_q$  mit steigendem Schwankungswinkel ab. Die Untersuchung der Linienformänderung, die dabei auftritt, wird sehr kompliziert infolge der unkontrollierbaren Änderung der die Breite der Einzellinien bestimmenden Größe  $\overline{\Delta H_i^2}$ . Vgl. hierzu H. Lippmann, Dissertation, Leipzig 1957, S. 104f.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit besteht nun noch infolge der Überlagerung des sich aus der quasistationären Verteilung ergebenden „makroskopischen Ordnungsgrades“,

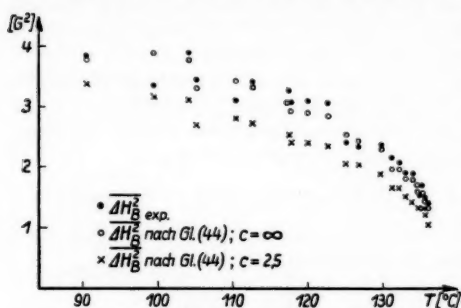
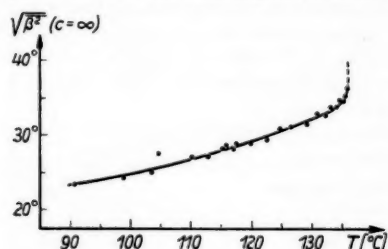


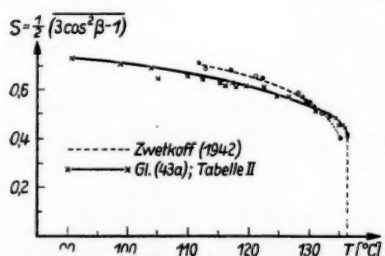
Abb. 7. Zur Auswertung von Gl. (44)

der (s. Abschnitt 3) durch den Parameter  $c$  beschrieben wurde. Da sich der exakte Wert von  $c$  aus der Linienform nicht entnehmen läßt, sind natürlich auch die von  $c$  abhängigen Bezugswerte  ${}_0\delta H(c)$  und  ${}_0\Delta H_B^2(c)$  mit einer Unsicherheit behaftet, es sei denn, man setzt voraus, daß sich die Verteilung der Bezugslagen nicht merklich von der idealen Homogenität unterscheiden läßt.

Die neueren DK-Messungen an magnetisch geordneten nematischen Phasen von W. Maier und Mitarbeitern<sup>21)</sup> haben eindeutig ergeben, daß im allgemeinen bei Verwendung nicht zu dünner Schichten bei Feldstärken oberhalb 1000 ... 2000 G mit der maximal möglichen Orientierung gerechnet werden kann, der man den Wert „ $c = \infty$ “ zuordnen darf.



a,



b,

Abb. 8. a) Mittlerer quadratischer Schwingungswinkel  $\sqrt{\beta^2}$ ; b) Ordnungsgrad  $S$  als Funktion der Temperatur

werte führen zu wesentlich besserer Übereinstimmung mit dem Experiment.

Einen Nachweis für die Richtigkeit dieser Annahme enthalten aber auch die vorliegenden experimentellen Daten, wie man erkennt, wenn man in die aus Gl. (43a, b) folgende Beziehung

$$\Delta H_B^2 = {}_0\Delta H_B^2(c) \left[ \frac{\delta H_{\text{exp}}}{{}_0\delta H(c)} \right]^2 \quad (44)$$

die experimentellen Aufspaltungswerte  $\delta H_{\text{exp}}$  sowie die  $c$ -abhängigen Bezugswerte  ${}_0\delta H(c)$ ,  ${}_0\Delta H_B^2(c)$  je einmal für die untere Grenze  $c = 2,5$  und für die obere Grenze „ $c = \infty$ “ einträgt und die resultierenden  $\Delta H_B^2$ -Werte mit den experimentellen Werten des 2. Moments  $\Delta H_{B,\text{exp}}^2$  vergleicht. Dies ist in Abb. 7 durchgeführt; die zu „ $c = \infty$ “ gehörenden Bezugs-

Übereinstimmung mit dem Experiment.

<sup>21)</sup> W. Maier, G. Barth, H. E. Wiehl, Z. Elektrochem. 58, 674 (1954).

In Abb. 8a ist der auf „ $c = \infty$ “ bezogene mittlere quadratische Schwan-  
kungswinkel  $\sqrt{\beta^2}$ , in Abb. 8b und Tab. 2 der nach Gl. (43a) berechnete  
Ordnungsgrad  $S$  als Funktion der Temperatur dargestellt. Zum Vergleich  
wurden die von Zwetkoff<sup>22)</sup> aus Messungen der diamagnetischen Suszeptibili-  
tätsanisotropie (ausgefüllte Kreise) und aus Refraktionsmessungen (leere  
Kreise) erhaltenen Resultate eingetragen. Die Übereinstimmung ist im Rahmen  
der den beiden Wertefolgen zugrunde liegenden Näherungen befriedigend.  
Bemerkenswert ist die aus den Kurven folgende Tatsache, daß sich der Tem-  
peraturgang des Ordnungsgrades bei Unterkühlung der Probe unter den  
Schmelzpunkt (+117° C) kontinuierlich fortsetzt.

### 5. Schlußfolgerungen aus dem Verhalten der $\text{CH}_3$ -Protonen-Resonanz

Aus den Überlegungen in Abschnitt 2 geht hervor, daß sich die Information  
über die Methylgruppen auf die mit Hilfe von Gl. (8) aus der Linienbreite der  
Mittelkomponente berechenbaren Werte des 2. Moments  $\Delta H_M^2$  beschränkt.  
Die Deutung der resultierenden Werte (s. Tab. 1) hat davon auszugehen, daß  
die Methylgruppe um ihre  $\text{C}_3$ -Symmetrieachse rotiert oder zumindest Reorien-  
tierungen um diese Achse durchführt, wobei die Korrelationszeit  $\tau_c$  so klein  
sein muß, daß Ungl. (12) erfüllt ist.

Nehmen wir zunächst an, diese Reorientierung sei nicht angeregt, d. h.  
berücksichtigen wir wieder nur die Längsachsenrotation des Moleküls und die  
Schwankung der Längsachsen, die zur Reduktion mit dem Faktor  $R_q$  führte,  
so ergibt sich nach dem von Powles und Gutowsky<sup>3)</sup> für die Behandlung  
zusammengesetzter Rotationen angegebenen Verfahren:

$$\Delta H_M^2 = \frac{1}{2} \alpha_M^2 \left( \frac{27}{8} \sin^4 \psi_0 - 3 \sin^2 \psi_0 + 1 \right) (3 \cos^2 \Theta - 1)_{\text{eff}}^2 \quad (45)$$

( $\Theta$  = Winkel zwischen  $\text{OC}_{\text{ar}}$ -Achse und Richtung des Magnetfeldes) und nach  
Einsetzen von  $(3 \cos^2 \Theta - 1)_{\text{eff}}$  aus Gl. (41) —  $R_l$  kann für diese Abschätzung  
gleich Eins gesetzt werden —

$$\Delta H_M^2 = \frac{1}{2} \alpha_M^2 \left( \frac{27}{8} \sin^4 \psi_0 - 3 \sin^2 \psi_0 + 1 \right) R_q^2(T) (3 \cos^2 \Theta_0 - 1)^2. \quad (46)$$

Dabei ist  $\alpha_M = \frac{3}{4} g \beta_K / r_M^3$  ( $r_M$  = Proton-Proton-Abstand der  $\text{CH}_3$ -  
Gruppe) und  $\psi_0$  der Winkel zwischen  $\text{C}_3$ -Symmetrieachse und  $\text{OC}_{\text{ar}}$ -Achse,  
d. h. der Valenzwinkel des Sauerstoffs. Tab. 2 enthält die aus Gl. (43a)  
bestimmten experimentellen Werte für die temperaturabhängige Größe  $R_q$ .  
Ist die in Gl. (45) und (46) enthaltene Grundannahme richtig, nach der die  
Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H_M^2$  lediglich auf die von  $R_q^2$  zurückzuführen  
ist, so sollte innerhalb der Meßgenauigkeit der aus den experimentellen  
Werten von  $\Delta H_M^2$  (Tab. 1) und  $R_q^2$  gebildete Quotient

$$Q = \frac{\Delta H_M^2(T)}{R_q^2(T)} \quad (47)$$

<sup>22)</sup> W. Zwetkoff, Acta Physicochim. URSS. 16, 132 (1942).

temperaturunabhängig sein. Bestimmt man aus den in Tab. 2 aufgeführten  $Q$ -Werten eine Ausgleichsgerade

$$Q = Q_0 + q T \quad (48)$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate, so erhält man die Koeffizienten  $q = (-3,0 \pm 9,0) \cdot 10^{-4} \text{ G}^2/\text{Grad}$  neben  $Q_0 = (0,65 \pm 0,11) \text{ G}^2$ . Innerhalb der vor allem durch Streuung der  $\overline{\Delta H_M^2}$ -Werte bestimmten Fehlergrenzen ist somit keine Temperaturabhängigkeit von  $Q$  feststellbar. Wir setzen daher  $q = 0$  und erhalten als Mittelwert  $Q = (0,61 \pm 0,03) \text{ G}^2$ .

Berechnen wir nun  $Q$  aus Gl. (47) mit Hilfe des Ausdrucks Gl. (46), wobei wir unter Verwendung des Wertes<sup>23)</sup>  $r_M = (1,785 \pm 0,01) \text{ \AA}$  den Koeffizienten  $\alpha_M^2 = (13,8 \pm 0,05) \text{ G}^2$  setzen, so ergibt sich, wenn wir für  $\psi_0$  den in erster Näherung brauchbaren Tetraederwinkel von  $\approx 109^\circ$  einsetzen, der Wert  $Q = 28,1 \text{ G}^2$  gegenüber dem experimentellen Wert von  $0,61 \text{ G}^2$ .

Tabelle 2

Temperatur $T [^\circ\text{C}]$	Ordnungsgrad $S (= \bar{R}_e)$	$Q [\text{G}^2]$
90,3	0,731	0,58
99,2	0,709	0,72
104,0	0,698	0,60
105,0	0,654	0,54
110,2	0,665	0,66
112,3	0,656	0,53
117,3	0,631	0,63
117,5	0,620	0,60
119,9	0,616	0,61
122,5	0,609	0,57
124,8	0,573	0,70
126,7	0,565	0,69
129,6	0,547	0,57
131,1	0,511	0,65
132,0	0,511	0,61
133,1	0,485	0,55
133,9	0,478	0,61
134,6	0,454	0,59
135,1	0,451	0,54
135,6	0,436	0,63
136,0	0,409	0,60

Da diese Diskrepanz auch für benachbarte  $\psi_0$ -Werte bestehen bleibt, folgt zwangsläufig, daß die Längsachsenrotation des Gesamtmoleküls nicht wirksam genug ist, um die Wechselwirkung der  $\text{CH}_3$ -Protonen zu reduzieren.

Da die Annahme eventuell zusätzlich angeregter Deformationsschwingungen des Valenzwinkels allein nicht ausreichte, einen derartigen Größenunterschied zu erklären, setzen wir jetzt die Reorientierung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe

<sup>23)</sup> H. A. Stuart, Die Struktur des freien Moleküls, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1952.



um die  $C_3$ -Symmetrieachse voraus. Eine analoge Rechnung<sup>3)</sup> führt zu der Formel

$$\overline{\Delta H_M^2} = \frac{1}{8} \alpha_M^2 (3 \cos^2 \psi_0 - 1)^2 (3 \cos^2 \Theta - 1)_{\text{eff}}^2 \quad (49)$$

mit der gleichen Bedeutung der Größen wie in Gl. (45). Berücksichtigen wir jetzt auch den kleinen Winkel  $\gamma$  zwischen  $OC_{\text{ar}}$ -Achse und Moleküllängsachse, so haben wir, wenn wir  $(3 \cos^2 \Theta - 1)_{\text{eff}}^2$  aus Gl. (41) substituieren, weiterhin vorausgesetzt, daß die  $CH_3$ -Gruppe unabhängig von der Reorientierung um die  $C_3$ -Symmetrieachse auch um die  $OC_{\text{ar}}$ -Achse reorientiert. Ob dies tatsächlich der Fall ist, läßt sich wegen der Kleinheit des Winkels  $\gamma$ , der zu einem Reduktionsfaktor von der Größenordnung 1 führt, aus der Analyse der  $\overline{\Delta H_M^2}$ -Werte nicht entscheiden. Allerdings dürften die noch vorhandenen Behinderungen für die  $C_3$ - und die  $OC_{\text{ar}}$ -Reorientierung nicht von sehr unterschiedlicher Stärke sein<sup>24)</sup>.

Nehmen wir wieder ideale Parallelorientierung der mittleren Bezugslagen der Moleküllängsachsen, also „ $c = \infty$ “ an, so ist nach Gl. (49) und (41) mit  $\Theta_0 = 0$ , wenn wir sogleich die Temperaturabhängigkeit in der im Anschluß an Gl. (47) erörterten Weise eliminieren:

$$Q = \frac{1}{2} \alpha_M^2 R_t^2 (3 \cos^2 \psi_0 - 1)^2. \quad (50)$$

Dieser Zusammenhang ist nun zu einer genaueren Bestimmung des Sauerstoffvalenzwinkels  $\psi_0$  geeignet:

$$\psi_0 = \arccos \left[ \frac{1}{3} \left( 1 - \frac{\sqrt{2Q}}{\alpha_M R_t} \right) \right]^{1/2}. \quad (51)$$

Unter den vier Lösungen von Gl. (51) ist nur diejenige von Bedeutung, deren Abweichung vom Winkel am symmetrischen Tetraeder ( $109^\circ 28'$ ) am kleinsten ist. Mit dem zu  $\gamma = 10^\circ \pm 2^\circ$  gehörigen Wert  $R_t^2 = 0,91 \pm 0,03$  (Gl. (35)) und den übrigen bereits mitgeteilten Konstanten  $\alpha_M^2$  und  $Q$  ergibt sich

$$\psi_0 = 118,5^\circ \pm 0,25^\circ. \quad (51a)$$

Die Genauigkeitsangabe ist zwar an die Festlegung „ $c = \infty$ “ geknüpft; die Fehlerrechnung zeigt indessen, daß selbst für einen relativen Fehler des Reduktionsfaktors  $R_o$  in Höhe von 10% der mittlere  $\psi_0$ -Fehler  $\pm 0,65^\circ$  nicht überschreitet. Dies ist eine Folge der starken Änderung der Funktion  $y = (3 \cos^2 \psi_0 - 1)^2$  in der Nähe des zur Ordinate Null gehörenden Arguments  $\psi_0 = 125,27^\circ$ ; beim Übergang von  $119$  zu  $118^\circ$  nimmt  $y$  bereits um 33% zu. Selbst wenn 50% des  $\overline{\Delta H_M^2}$ -Wertes von einer „äußeren Wechselwirkung“

<sup>24)</sup> Der genaue Bewegungsmechanismus der Methoxygruppe ist nicht bekannt. Eine von Weber<sup>19)</sup> durchgeführte Rechnung zeigt, daß bei Annahme von  $C_3$ -Rotation allein die kernmagnetische Wechselwirkung zwischen Methyl- und Benzolprotonen nicht so weit reduziert wird, wie dies zur Erklärung der experimentellen Werte des Gesamtmoments  $\overline{\Delta H^2}$  nötig erscheint.



der Methylprotonen mit den Benzolprotonen herrühren würden, beliefe sich die dadurch hervorgerufene Variation von  $\psi_0$  auf nicht mehr als  $2^\circ$ .

Demnach scheint der Sauerstoffvalenzwinkel  $\psi_0$  gegenüber dem normalen Tetraederwinkel um etwa  $10^\circ$  aufgeweitet zu sein.

## 6. Diskussion und Zusammenfassung

1. Ein der Zwischenstellung der nematischen Phase Rechnung tragendes Verfahren der Linienformanalyse führte zu folgenden Aussagen über den Ordnungszustand einer magnetisch geordneten Probe:

a) Bei den verwendeten Feldstärken der Größenordnung 7,7 kG liegt ein homogen orientiertes Präparat vor in dem Sinne, daß die von uns als Bezugslagen bezeichneten Richtungen der mittleren Orientierung der Moleküllängsachsen nur sehr wenig von der Richtung des starken Magnetfeldes abweichen.

b) Die Ordnung entspricht dabei jedoch nicht der eines Einkristalles oder eines vorzugsgerichteten Kristallpulvers, sondern die Unvollkommenheiten der sterischen Behinderung innerhalb der Packung der stäbchen- bis walzenförmigen Moleküle ermöglichen statistische Rotationsschwingungen um Achsen senkrecht zur Moleküllängsachse. Das mittlere Winkelschwankungsquadrat oder der Ordnungsgrad sind dabei in stärkerem Maße von der Temperatur abhängig, als es die  $kT$ -Proportionalität der thermischen Energie erwarten läßt.

c) Die beobachtete Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades stimmt innerhalb der experimentellen Ungenauigkeiten und der durch, den jeweils betrachteten Verfahren eigene, Näherungsmaßnahmen bedingten Unsicherheiten mit den Resultaten von Zwetkoff<sup>22)</sup> überein.

d) Die theoretische Deutung dieses Verlaufes ist mit Hilfe der von Zwetkoff<sup>22)</sup> auf die kristallinen Flüssigkeiten übertragenen Theorie der kooperativen Erscheinungen möglich.

e) Die mitgeteilten Resultate gelten nicht für den  $0,2 \dots 0,3^\circ \text{C}$  unterhalb des Klärpunktes liegenden Temperaturbereich.

2. Die vorliegenden Ergebnisse unterscheiden sich von den aus der Linienformanalyse der Protonenresonanzabsorption an (deutertem) p-Azoxyanisol von Jain, Lee und Spence<sup>4)</sup> gewonnenen dadurch, daß von diesen Autoren an einer starren elementaren Wechselwirkungszelle der B-Protonen festgehalten wird. Die äußere Wechselwirkung ( $\Delta H^2_0$ ) wird vernachlässigt, die dadurch entstehenden Divergenzen der Linienform werden in etwas willkürlicher Weise durch die vorherige Ausschließung von Molekülen mit  $90^\circ$  gegen die Magnetfeldrichtung geeigneter Längsachse beseitigt. Die unter diesen Voraussetzungen aus der Linienform gewonnene quasistationäre Verteilung besitzt<sup>4)</sup> merklich von Null verschiedene Werte für  $\Theta \approx 30 \dots 60^\circ$ . Die Ausbildung von Potentialwällen mit in diesem Bereich liegenden Neigungswinkeln gegen das die orientierende Ursache darstellende Magnetfeld ist unwahrscheinlich.

3. Es ist wegen des für die Verteilungsfunktion  $f(\Theta)$  gewählten Ansatzes Gl. (28) mit der in Gl. (29) angegebenen Bedeutung der Konstanten  $c^*$  nahelegend, nach den Beziehungen der vorliegenden Ergebnisse zu den Aussagen der Schwarmtheorie<sup>25)23)</sup> zu fragen. Genauere Informationen würde die Kenntnis der Feldstärkeabhängigkeit von Linienform und 2. Moment erbringen können. Um in dasjenige Werteintervall von  $c^*$  zu gelangen, in dem  $g_B(H)$  und  $\overline{\Delta H_B^2}$  stark mit  $c^*$  und wegen  $c^* = c^*(H)$  auch mit  $H$  variieren, müßten derartige Messungen bei sehr niedrigen Feldstärken durchgeführt werden. Sie werden allerdings durch das Auftreten von Wandeinflüssen und wegen des niedrigeren Signal-Rausch-Verhältnisses der beobachteten Linienformen außerordentlich erschwert. —

Der Ansatz Gl. (28) hat überdies auch bei einer der Kontinuumtheorie<sup>27)28)</sup> nahestehenden Auffassung noch einen Sinn, wenn man das zwischen den Volumelementen ausgeübte Drehmoment als proportional zu  $\sin 2\Theta$  ansieht, eine plausible Vorstellung, da in diesem Falle sowohl parallel als auch senkrecht zueinander orientierte Volumelemente sich gegenseitig am wenigsten beeinflussen.

Die früher benutzte Unterscheidung zwischen einem „äußeren Ordnungsgrad“, d. h. dem in Gruppen oder Schwärmen zusammengefaßten Anteil aller Moleküle und einem die Abweichungen der Anisotropie der Gruppen selbst von der Anisotropie eines Kristalls charakterisierenden, „inneren Ordnungsgrad“ und die Deutung der Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit der dielektrischen Anisotropie hatten Kast<sup>26)</sup> zu der Annahme geführt, daß sich nur der zu Schwärmen zusammengeschlossene Anteil der Moleküle stark mit der Temperatur ändern soll, während der „innere Ordnungsgrad“ nur eine schwache Temperaturabhängigkeit zeige. Nach Abschnitt 2 gibt es aber im nahezu gesamten Temperaturbereich<sup>5)</sup> der nematischen Phase keinen nennenswerten Prozentsatz von Molekülen, die sich in einem desorientierten Zustand befinden. Das Vorhandensein eines solchen Anteils schließen ebenfalls die Messungen an den Homologen mit gerader C-Atomzahl pro Alkoxykette aus<sup>1)</sup>.

4. Nach Eliminierung der vom Ordnungsgrad herrührenden Temperaturabhängigkeit kann aus dem 2. Moment der näherungsweise ausschließlich den  $\text{CH}_3$ -Protonen zugeordneten Mittelkomponente der Absorptionslinie der Wert von  $118,5^\circ$  für den Sauerstoffvalenzwinkel der Methoxygruppe berechnet werden.

5. Die Durchführung der Linienformanalyse der magnetischen Protonenresonanz unter Einschluß des Formalismus der mittleren 2. Momente, die beim kristallinen Festkörper im allgemeinen nur zu zusätzlichen Informationen führt, wenn bereits eine gewisse Kenntnis der Kristallstruktur vorliegt, wird in der nematischen Phase des *p*-Azoxyanisol dadurch ermöglicht, daß die Existenz einer gewissen Ordnung der Moleküle vereinigt ist mit einer Beweglichkeit der Moleküle bzw. Radikale. Die intermolekularen sowie ein

<sup>25)</sup> L. S. Ornstein, W. Kast, Trans. Faraday Soc. **29**, 931 (1933).

<sup>26)</sup> W. Kast, Z. Elektrochem. **45**, 184 (1939).

<sup>27)</sup> H. Zocher, Trans. Faraday Soc. **29**, 945 (1933).

<sup>28)</sup> H. Zocher, Ann. Physik (5) **31**, 570 (1938).

gewisser Teil der intramolekularen kernmagnetischen Wechselwirkungen werden demzufolge so stark reduziert, daß sich innerhalb des Moleküls elementare kernmagnetische Wechselwirkungszellen abgrenzen lassen.

Für das dieser Arbeit<sup>29)</sup> entgegengebrachte fördernde Interesse und für viele interessante Diskussionen habe ich den Herren Prof. Dr. A. Lösche, Leipzig, Prof. Dr. W. Maier, Freiburg i. Br. sowie Herrn Dr. K.-H. Weber, Dresden, zu danken.

<sup>29)</sup> Gekürzter Auszug aus der Leipziger Dissertation, durchgeführt am Physikalischen Institut der Karl-Marx-Universität.

Dresden, VEB Vakutronik.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1958.

Be  
bisher  
gleich  
der T  
batic  
tistic  
aus d  
Postu

Fü  
von n  
das V  
Feld.  
die St  
die Fe  
gleich

En  
Teilch  
man in  
Ionen  
ruhend

Als  
einfach  
bildung  
gebrac  
gewün

<sup>1)</sup> E  
Deutsch  
<sup>2)</sup> I  
<sup>3)</sup> C  
Ann

# Statistische Herleitung der Dispersionsformel eines Lorentz-Plasmas endlicher Temperatur

Von K. Rawer<sup>1)</sup> und K. Suchy<sup>2)</sup>

## Inhaltsübersicht

Berücksichtigt man in der Boltzmann-Gleichung der Elektronen ein bisher vernachlässigtes Gradienten-Glied, so erhält man eine Dispersionsgleichung für drei Ausbreitungsarten („Hauptpolarisationen“). Hierin wird der Temperatureinfluß durch einen Parameter charakterisiert, der den adiabatischen Polytropenexponenten enthält. Dieser ergibt sich bei unserer statistischen Herleitung auf natürliche Weise, während er bei einer Herleitung aus der makroskopischen Impulsbilanz durch ein zusätzliches Adiabasie-Postulat eingeführt werden muß.

Für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem Plasma ist von maßgebender Bedeutung die Mitbewegung der Ladungsträger durch das Wellenfeld sowie die Rückwirkung dieser Trägerbewegungen auf das Feld. Letztere wird beherrscht durch die Maxwell'schen Gleichungen, die die Stromdichte der Trägerbewegung als Quelle des Feldes enthalten. Für die Feldwirkung auf die Träger braucht man andererseits eine Bewegungsgleichung, in der das Feld als Kraft auftritt, die die Träger beschleunigt.

## 1. Bewegungsgleichungen

Entsprechend der Definition eines Lorentz-Gases, in dem die schweren Teilchen gegenüber den leichten als ruhend angenommen werden, rechnet man in einem Lorentz-Plasma nur mit der Bewegung der Elektronen. Die Ionen werden wegen ihrer mindestens 4 Zehnerpotenzen größeren Masse als ruhend angenommen, ebenso die Neutralteilchen.

Als Bewegungsgleichung für die Elektronen nahm man ursprünglich die einfache Kraftgleichung  $m \dot{\vec{c}} = \mathbf{K}$  für ein einzelnes Elektron, die durch Mittelbildung nach der Methode der freien Weglänge auf die Form  $m (\dot{\vec{c}} + \bar{\nu} \vec{c}) = \bar{\mathbf{K}}$  gebracht werden kann<sup>3)</sup>. Mit  $\mathbf{J} = q N_e \vec{c}$  als Stromdichte hat man so die gewünschte Verknüpfung mit der Feldkraft  $\mathbf{K} = q (\mathbf{E} + \vec{c} \times \mathbf{B}/c_0 \sqrt{\epsilon_0 \mu_0})$ .

<sup>1)</sup> K. Rawer, Ionosphären-Institut Breisach im Fernmeldetechn. Zentralamt der Deutschen Bundespost.

<sup>2)</sup> K. Suchy, Physik. Institut der Universität Marburg (Lahn).

<sup>3)</sup> G. Burkhardt, Ann. Physik 5, 373 (1950).

Die Mittelbildung nach dieser Methode enthält nun Vereinfachungen gegenüber einer exakteren, die auf der Boltzmann-Gleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{K}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{c}} = \frac{\delta f}{\delta t} \quad (1.1)$$

aufbaut. (Die zeitabhängige Verteilungsfunktion  $f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$  beschreibt die Besetzung des sechs-dimensionalen Ort-Impuls-Raums mit Teilchen.  $\mathbf{K}$  ist die äußere Kraft am Teilchen,  $m$  dessen Masse.) Hier ist nun allerdings der mathematische Aufwand wesentlich umfangreicher, so daß man zunächst einige Vereinfachungen gemacht hat, denen hauptsächlich der Gradienten-Term  $\mathbf{c} \cdot \partial f / \partial \mathbf{r}$  zum Opfer fiel. Gegenüber  $\partial f / \partial t$  ist er vernachlässigbar, solange die Elektronengeschwindigkeit klein gegen die Phasengeschwindigkeit der Welle bleibt. Nach der Appleton-Hartree-Formel hat jedoch der Brechungsindex in einem Lorentz-Plasma (z. B. in der Ionosphäre) für den außerordentlichen Strahl einen Pol, so daß dort die Wellengeschwindigkeit sehr klein wird und die Vernachlässigung von  $\mathbf{c} \cdot \partial f / \partial \mathbf{r}$  nicht mehr gerechtfertigt ist.

Erstmals haben Bailey<sup>4)</sup> und Piddington<sup>5)</sup> sowie Schlüter<sup>6)</sup> und Larenz<sup>7)</sup> ohne diese Vernachlässigung gerechnet<sup>8)</sup>. Sie benützten allerdings an Stelle der Boltzmann-Gleichung die durch Mittelbildung daraus hergeleitete Maxwell'sche Transportgleichung für den Impuls

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \bar{\mathbf{c}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) m N_e \bar{\mathbf{c}} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{P} = N_e \bar{\mathbf{K}} + \frac{\delta m N_e \bar{\mathbf{c}}}{\delta t}, \quad (1.2)$$

worin  $\mathbf{P}$  den Drucktensor bedeutet. In dieser Impulsbilanz stammen die Gradienten-Terme  $\bar{\mathbf{c}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} m N_e \bar{\mathbf{c}}$  und  $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{P}$  von dem Gradienten-Term  $\mathbf{c} \cdot \partial f / \partial \mathbf{r}$  der Boltzmann-Gleichung (1.1).

Den Drucktensor kann man in der Form  $\mathbf{P} = p \mathbf{I} + \sigma$  schreiben, worin  $p = N_e k T$  den isotropen „hydrostatischen“ Druck des Elektronengases bedeutet und  $\sigma$  den Spannungstensor, der gewöhnlich vernachlässigt wird. ( $\mathbf{I}$  ist der Einheitsensor.)

Der Druckgradient  $\partial p / \partial \mathbf{r} = \partial N_e k T / \partial \mathbf{r}$  enthält den Temperaturgradienten, dessen Bestimmung eigentlich die Aufstellung der Energiebilanz erfordert. Larenz umgeht dies dadurch, daß er Adiabasie postuliert; er setzt an  $p = N_0 k T_0 (N_e / N_0)^\kappa$  und wählt den adiabatischen Polytropenexponenten  $\kappa = 5/3$  (für Elektronen)<sup>8)</sup>. Bailey rechnet isotherm mit  $\kappa = 1$ , ebenso Piddington, der Baileys Gleichungen in vereinfachter Form übernimmt.

Es ist nun von Interesse, die Auswirkungen des Gradienten-Terms  $\mathbf{c} \cdot \partial f / \partial \mathbf{r}$  in der Boltzmann-Gleichung zu untersuchen und die Ergebnisse mit denen

<sup>4)</sup> V. A. Bailey, Austr. Journ. Sci. Res. A **1**, 351 (1948).

<sup>5)</sup> J. H. Piddington, Phil. Mag. **46**, 1037 (1955).

<sup>6)</sup> A. Schlüter, Z. Naturforsch. **5a**, 72 (1950); **6a**, 73 (1951).

<sup>7)</sup> R. W. Larenz, Phys. Verhandl. **4**, 30 (1953); Naturwiss. **40**, 527 (1953); Z. Naturforsch. **10a**, 761 (1955).

<sup>8)</sup> s. auch: S. I. Braginskii, Doklady Akad. Nauk. **115**, 475 (1957). Englisch in Soviet Physics „Doklady“ **2**, 345 (1957). (Zusatz bei der Korrektur.)

aus der Impulsbilanz zu vergleichen. Es wird sich zeigen, daß man Übereinstimmung für  $\kappa = 5/3$  erhält, wenn der Feldeinfluß klein ist, und daß ferner die Vernachlässigung des Spannungstensors gerechtfertigt ist.

## 2. Lösung der Boltzmann-Gleichung

Wir machen in der Boltzmann-Gleichung für die Verteilungsfunktion den Lorentz-Ansatz und spalten in isotropen und anisotropen Anteil auf:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) = f_{is}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) + \frac{\mathbf{c}}{c} \cdot \mathbf{g}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t).$$

Das Stoßintegral spaltet sich hiermit in

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f_{is}}{\partial t} - \Phi(c) \frac{\mathbf{c}}{c} \cdot \mathbf{g} \quad \Phi(c) = \sum_k \Phi_k(c) = \sum_k N_k c Q_k(c), \quad (2.1)$$

wobei der Transport-Querschnitt  $Q_n$  für die Stöße Elektron-Neutrauteilchen mit dem Ramsauer-Querschnitt eng zusammenhängt (Schirmer<sup>9</sup>). Für Stöße Elektron-Ion hat er nach Ginsburg<sup>10</sup> die Form

$$Q_i(c) = 2\pi a^2 \ln \left[ 1 + \frac{b_M^2}{a^2} \right]. \quad (2.2)$$

Hierin ist  $a(c^2) = \frac{|q_e q_i|/4\pi\epsilon_0}{m c^2}$  die große Achse der Hyperbelbahn des Systems beim Stoß,  $b_M$  der maximale Stoßparameter (kleine Achse).

In der Feldkraft  $\mathbf{K} = q(\mathbf{E} + \mathbf{c} \times \mathbf{B}/c_0 \sqrt{\epsilon_0 \mu_0})$  führen wir [zweckmäßig statt des Magnetfelds den Vektor seiner Gyro-Kreisfrequenz

$$\omega_H = -q\mathbf{B}/m c_0 \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$$

ein.

Setzt man diese Ausdrücke für Stoßintegral und Feldkraft in die Boltzmann-Gleichung ein, so kann man sie nach Davydov<sup>11</sup>) (siehe auch Granowski<sup>12</sup>) durch Anwendung der Integral-Operatoren  $\iint d\Omega$  und  $\iint d\Omega \mathbf{c}$  in zwei Gleichungen spalten ( $d\Omega$  ist das Raumwinkelement im Geschwindigkeitsraum)

$$\frac{\partial f_{is}}{\partial t} + \frac{c}{3} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{g} + \left( \frac{\mathbf{g}}{c} + \frac{c}{3} \frac{\partial \mathbf{g}/c}{\partial \mathbf{c}} \right) \cdot \frac{q}{m} \mathbf{E} = \frac{\partial f_{is}}{\partial t}$$

$$\frac{\partial \mathbf{g}}{\partial t} + c \frac{\partial f_{is}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial f_{is}}{\partial \mathbf{c}} \frac{q}{m} \mathbf{E} - \omega_H \times \mathbf{g} = -\Phi \mathbf{g}.$$

<sup>9</sup>) H. Schirmer, Z. Physik **142**, 1 (1955).

<sup>10</sup>) V. Ginsburg, Journ. Phys. (UdSSR) **8**, 253 (1944).

<sup>11</sup>) B. I. Davydov, Žurn. Eksper. Teor. Fiz. (UdSSR) **7**, 1069 (1937).

<sup>12</sup>) W. L. Granowski, Der elektrische Strom im Gas, Bd. I, Berlin (1955), S. 462.

Differenziert man die erste Gleichung örtlich, die zweite zeitlich, so hat man durch Elimination von  $\partial^2 f_{is}/\partial t \partial \mathbf{r}$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{g}}{\partial t^2} + \Phi \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial t} - \omega_H \times \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial t} - \frac{c^2}{3} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{g} \\ + \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial f_{is}}{\partial c} \frac{q}{m} \mathbf{E} \right) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( \mathbf{g} + \frac{c^2}{3} \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial c} \right) \cdot \frac{q}{m} \mathbf{E} + c \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\delta f_{is}}{\partial t} = 0.$$

Das  $\mathbf{g}$  ist wegen des Lorentz-Ansatzes  $f = f_{is} + \frac{c}{c} \cdot \mathbf{g}$  als Störglied aufzufassen, ebenso das elektrische Wellenfeld  $\mathbf{E}$ . (Das magnetische Wellenfeld wird gegen das elektrische vernachlässigt;  $\mathbf{B}$  sei ein konstantes Magnetfeld.) Der Term  $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( \mathbf{g} + \frac{c^2}{3} \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial c} \right) \cdot \frac{q}{m} \mathbf{E}$  wird vernachlässigt, da er in den Störgliedern quadratisch ist („Linearisierung“). Wäre  $f_{is}$  eine Maxwell-Verteilung, so verschwände das Stoßintegral  $\delta f_{is}/\partial t$  exakt.  $\delta f_{is}/\partial t$  und  $\partial f_{is}/\partial t$  unterdrücken wir unter der Annahme, daß die Störung sich nicht auf die Isotrop-Verteilung auswirkt. (Diese Vernachlässigungen wären nicht mehr gerechtfertigt, wenn wir uns für Effekte zweiter Ordnung, etwa den „Luxemburg-Effekt“ in der Ionosphäre interessierten.)

Die Zeitanteile von  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{g}$  setzen wir  $\propto \exp - i \omega t$ . Für den Ortsanteil der Störung  $\mathbf{g}$  benutzen wir im „Verteilungsraum“ einen Exponential-Ansatz folgender Art:

$$\mathbf{g} \propto \exp i \frac{\omega}{c_0} \int d\mathbf{r} \cdot \mathbf{N}. \quad (2.3)$$

(Einen entsprechenden „Eikonal“-Ansatz machen wir in (4,7) für das elektrische Wellenfeld.)  $c_0$  ist die Lichtgeschwindigkeit, nicht zu verwechseln mit der Teilchen-Geschwindigkeit,  $\mathbf{N}$  der „Eikonal-Gradient“.

Mit diesem Ansatz und den Bezeichnungen  $\mathbf{Y} = \frac{\omega_H}{\omega}$ ,  $\zeta = \frac{\Phi}{\omega}$  sowie der Abkürzung

$$\mathbf{Y}^{-1} = (1 + i \zeta) \mathbf{I} - i \mathbf{Y} \times \mathbf{I} - \frac{c^2}{3 c_0^2} \left( \mathbf{N} \mathbf{N} + \frac{c_0}{i \omega} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{N} \right) \quad (2.4)$$

erhalten wir schließlich

$$\mathbf{g} = - \frac{i}{\omega} \frac{\partial f_{is}}{\partial c} \mathbf{Y} \cdot \frac{q}{m} \mathbf{E}. \quad (2.5)$$

### 3. Der Leitfähigkeits-Tensor

Der gesuchte Zusammenhang  $\mathbf{J} = \sigma \cdot \mathbf{E}$  zwischen Trägerbewegung und Feldkraft wird gegeben durch

$$\mathbf{J} = q \iiint (d\mathbf{c}) f \mathbf{c} = q \iiint (d\mathbf{c}) \left( f_{is} + \frac{c}{c} \cdot \mathbf{g} \right) \mathbf{c} = q \iiint (d\mathbf{c}) \frac{c}{3} \mathbf{g}.$$

$\iiint (d\mathbf{c})$  deutet die Integration über den Geschwindigkeitsraum an. Die Integration wird zuerst über die Winkel erstreckt, dann über den Absolutwert. Dadurch tritt bei isotropen Integranden  $4\pi \int dc c^2$  für  $\iiint (d\mathbf{c})$  ein.



Setzen wir  $g$  (2.5) ein, so erhalten wir mit

$$\omega_e^2 = \frac{q^2 N_e}{\epsilon_0 m} \quad N_e \bar{Y} = - \iiint (d\epsilon) \frac{c}{3} \frac{\partial f_{is}}{\partial \epsilon} Y \quad (3.1)$$

den Leitfähigkeits-Tensor

$$\sigma = \frac{i \epsilon_0}{\omega} \omega_e^2 \bar{Y}. \quad (3.2)$$

Wir vermeiden die im allgemeinen recht komplizierte Berechnung von  $Y$  aus gegebenem  $Y^{-1}$  (2.4) dadurch, daß wir  $Y^{-1}$  auf (komplexe) Hauptachsen transformieren. Die Eigenwerte von  $Y$  sind bekanntlich reziprok zu denen von  $Y^{-1}$ , so daß nur die Eigenwertberechnung von  $Y^{-1}$  zu tun bleibt.

Vernachlässigen wir in (2.4) den Term  $\frac{c_0}{i\omega} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} N$  gänzlich (was einem Übergang von der Wellen- zur Strahlenoptik entspricht) und sehen  $\frac{c^2}{3 c_0^2} N N$  als sehr kleine Größe an (weil die Teilchengeschwindigkeit weit unter der Lichtgeschwindigkeit  $c_0$  bleibt), so sind (nach Anhang 1) die Eigenwerte (mit  $Y^0 = Y/Y = B/B$ )

$$Y_{1,1}^{-1} = 1 + i\zeta - \frac{c^2}{3 c_0^2} (Y^0 \cdot N)^2 \quad Y_{2,3}^{-1} = 1 + i\zeta \mp Y - \frac{c^2}{3 c_0^2} \frac{N^2 - (Y^0 \cdot N)^2}{2}.$$

Ist ferner  $\Phi \ll \omega$ , also  $\zeta \ll 1$ , so bekommen wir (außer für  $N \parallel Y$  in  $Y_{2,3}$ )

$$Y_1 = 1 - i\zeta + \frac{c^2}{3 c_0^2} (Y^0 \cdot N)^2 \quad Y_{2,3} = \frac{1 \mp Y - i\zeta + \frac{c^2}{3 c_0^2} \frac{N^2 - (Y^0 \cdot N)^2}{2}}{(1 \mp Y)^2}$$

Bei der Berechnung der Eigenwerte des Leitfähigkeits-Tensors  $\sigma$  (3.2) treten somit (wegen 3.1) die folgenden Integrale auf:

$$N_e \vartheta = - \iiint (d\epsilon) \frac{c}{3} \frac{\partial f_{is}}{\partial \epsilon}, \quad (2.4)$$

$$N_e \psi = - \iiint (d\epsilon) \frac{c}{3} \frac{\partial f_{is}}{\partial \epsilon} \Phi(c), \quad (2.5)$$

$$N_e \tau = - \iiint (d\epsilon) \frac{c}{3} \frac{\partial f_{is}}{\partial \epsilon} \frac{c^2}{3 c_0^2}.$$

Setzen wir die Maxwell-Verteilung

$$f_{is} = f^M \equiv \frac{N_e \exp(-c^2/\hat{c}^2)}{(\sqrt{\pi} \hat{c})^3} \quad (3.3)$$

mit  $\hat{c} = \sqrt{2 k T/m}$  als wahrscheinlichster Elektronen-Geschwindigkeit, so erhalten wir zunächst

$$\frac{\partial f_{is}}{\partial \epsilon} = \frac{\partial f^M}{\partial \epsilon} = - \frac{2 c}{\hat{c}^2} f^M,$$

und bei isotropen Integranden

$$\iiint (dc) \frac{c}{3} \frac{\partial f_{is}}{\partial c} = -\frac{2}{3} \frac{4\pi}{c^2} \int_0^\infty dc c^4 f^M.$$

So wird schließlich

$$\vartheta^M = \iiint (dc) \frac{2c^2}{3} \frac{f^M}{c^2 N_s} = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\left(\frac{c}{\bar{c}}\right) \left(\frac{c}{\bar{c}}\right)^4 \exp\left(-\frac{c^2}{\bar{c}^2}\right) = 1 \quad (3.4)$$

und entsprechend

$$\psi^M = \iiint (dc) \frac{2c^2}{3} \frac{f^M}{c^2 N_s} \Phi(c) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\left(\frac{c}{\bar{c}}\right) \left(\frac{c}{\bar{c}}\right)^4 \exp\left(-\frac{c^2}{\bar{c}^2}\right) \Phi(c). \quad (3.5)$$

Das Integral für  $\tau$  ist für das folgende besonders wichtig:

$$\tau^M = \iiint (dc) \frac{2c^2}{3} \frac{f^M}{c^2 N_s} \frac{c^2}{3c_0^2} = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \frac{\bar{c}^2}{3c_0^2} \int_0^\infty d\left(\frac{c}{\bar{c}}\right) \left(\frac{c}{\bar{c}}\right)^6 \exp\left(-\frac{c^2}{\bar{c}^2}\right).$$

Mit  $s = c/\bar{c}$  wird das Integral

$$\int_0^\infty ds \cdot s^6 \exp(-s^2) = \frac{15}{8} \int_0^\infty ds \exp(-s^2) = \frac{15}{8} \frac{\sqrt{\pi}}{2},$$

also

$$\tau^M = \frac{5}{3} \frac{\bar{c}^2}{2c_0^2} = \frac{5}{3} \frac{kT}{m c_0^2} = 2,812 \cdot 10^{-10} \frac{T}{^\circ K}. \quad (3.6)$$

Der Zahlenfaktor  $\frac{5}{3}$  entsteht auf Grund der Potenz  $c^6$  im Integranden. Da ein  $c$  durch Differentiation der Maxwell-Verteilung hereinkommt, könnte eine andere Potenz höchstens dann auftreten, wenn eine andere Verteilungsfunktion bestünde. Ist die „Störung“ genügend klein, so kann keine wesentliche Abweichung von der Maxwell-Verteilung bestehen, so daß in diesem Fall kein anderes als das  $\frac{5}{3}$ -Gesetz in Frage kommt. Vergleichen wir mit den nach (1.2) erwähnten makroskopischen Berechnungen, so sehen wir, daß dieses Gesetz Adiabasie, nicht aber Isothermie bedeutet.

Die Störungsgröße  $\tau$  (3.6) entspricht, vom Faktor  $5/3$  abgesehen, dem Verhältnis der mittleren kinetischen zur Ruh-Energie. Sie ist also eigentlich ein relativistischer Term für die Temperaturbewegung. Daraus erklärt sich der außerordentlich geringe numerische Wert. Unter den eingangs erwähnten besonderen Umständen sollte er dennoch merklichen Einfluß auf das Verhalten des Plasmas haben.

Die Größe  $\psi$  (3.5) bezeichnet Ginsburg<sup>10)</sup> als „effektive Elektronen-Stoßzahl“ und erhält für Stöße mit Neutralteilchen bzw. Ionen (2.1) (2.2)

$$\psi_n^M = \frac{8\sqrt{\pi}}{3} N_n b_M^2 \bar{c} = \frac{4}{3} N_n \bar{c} \cdot \pi b_M^2$$

$$\psi_i^M = \frac{16\sqrt{\pi}}{3} N_i \dot{a}^2 \bar{c} G\left(\frac{\dot{a}}{b_M}\right) = \frac{4}{3} N_i \bar{c} \cdot \pi \dot{a}^2 \cdot 2 G\left(\frac{\dot{a}}{b_M}\right)$$

mit

$$\dot{a} = a (\dot{c}^2) = \frac{|q_s q_i|/4 \pi \epsilon_0}{m \dot{c}^2} = \frac{|q_s q_i|/4 \pi \epsilon_0}{2 k T}$$

$$G(p) = - \left[ \text{Ci } p \cos p + \left( \text{Si } p - \frac{\pi}{2} \right) \sin p \right] \approx - \text{Ci } p \approx \ln \frac{1}{p} - C_{\text{Euler}}.$$

(3.4) Die Eigenwerte von  $\bar{Y} = -\frac{1}{N_s} \iiint (d\epsilon) \frac{c}{3} \frac{\partial f_{is}}{\partial c} Y$  (3.1) bekommen wir nach Ausführung der Integrationen über die Eigenwerte von  $Y$  aus Anhang 1. Mit  $Z = p/\omega$  lauten sie

$$(3.5) \quad \bar{Y}_1 = \vartheta - i Z + \tau (Y^0 \cdot N)^2; \quad \bar{Y}_{2,3} = \frac{\vartheta (1 \mp Y) - i Z + \tau \frac{N^2 - (Y^0 \cdot N)^2}{2}}{(1 \mp Y)^2}$$

Setzen wir  $\vartheta = \vartheta^M = 1$  (3.4), so entstehen die  $\bar{Y}_r$  aus den  $Y_r$ , indem  $\zeta$  zu  $Z$  und  $c^2/3 c_0^2$  zu  $\tau$  wird. Diese Umwandlung übertragen wir von den Eigenwerten der Tensoren  $\bar{Y}$  und  $Y$  auf die Eigenwerte von  $\bar{Y}^{-1}$  und  $Y^{-1}$  und auch auf diese Tensoren selbst. Wir haben dann (2.4)

$$\bar{Y}^{-1} = (1 + i Z) | - i Y \times | - \tau (N N + \frac{c_0}{i \omega} \frac{\partial}{\partial r} N) \quad (3.7)$$

und schreiben mit  $X = \omega_s^2/\omega^2$  die Leitfähigkeit (3.2)

$$(3.6) \quad \frac{i \sigma}{\omega \epsilon_0} = -X \bar{Y} \quad \left( \frac{i \sigma}{\omega \epsilon_0} \right)^{-1} = -(X \bar{Y})^{-1}. \quad (3.8)$$

#### 4. Lösung der Wellengleichung

Zum Studium der Wellenausbreitung bilden wir aus den Maxwell'schen Gleichungen in bekannter Weise die Wellengleichung

$$\frac{\partial}{\partial r} \times \left( \frac{\partial}{\partial r} \times E \right) + \frac{1}{\epsilon_0 c_0^2} \left( \frac{\partial^2 D}{\partial t^2} + \frac{\partial J}{\partial t} \right) = 0.$$

Mit der komplexen Verschiebung  $\tilde{D} = D + \frac{i}{\omega} J \propto \exp -i \omega t$  wird daraus

$$\frac{\partial}{\partial r} \times \left( \frac{\partial}{\partial r} \times E \right) - \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c_0^2} \tilde{D} = 0.$$

Lassen wir Ortsabhängigkeit nur in Richtung der  $x$ -Koordinate zu, erhalten wir

$$\tilde{D}_x = 0; \quad \frac{d^2 E_{y,z}}{dx^2} + \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c_0^2} \tilde{D}_{y,z} = 0. \quad (4.1)$$

Jeder Koordinate des  $\tilde{D}$ -Vektors entspricht wegen  $\tilde{D} = \left( 1 + \frac{i \sigma}{\omega \epsilon_0} \right) \cdot \epsilon_0 E = (1 - X \bar{Y}) \cdot \epsilon_0 E$  im allgemeinen eine Linearkombination aller drei  $E$ -Koordinaten. Man kann jedoch in der  $y z$ -Ebene Richtungen finden, in denen die Projektion von  $E$  und das dazugehörige  $\tilde{D}$  gleichgerichtet sind (Försterling<sup>13</sup>),

<sup>13</sup> K. Försterling, Hochfrequenztechn. u. Elektroakust. 59, 10 (1942).

Suchy<sup>14)</sup>), so daß in diesen ausgezeichneten Achsen  $\tilde{D}_{yz}^P = w \varepsilon_0 E_{yz}^P$  gilt. (Der Index  $P$  zeige an, daß die ausgezeichneten Achsen benutzt werden.) Auf diese Weise werden die „Hauptpolarisationen“ ausgezeichnet. Mit  $\tilde{D}_x = 0$  (4.1) (und  $i$  als Einheitsvektor in  $x$ -Richtung) gilt also speziell

$$\tilde{D}^P = w (1 - i i) \cdot \varepsilon_0 E^P. \quad (4.2)$$

Zusammen mit der allgemein gültigen Leitfähigkeits-Relation (3.8)

$$\tilde{D} = (1 - X \bar{Y}) \cdot \varepsilon_0 E$$

folgt als Gleichungssystem für die Hauptpolarisationen

$$\{w (1 - i i) - (1 - X \bar{Y})\} \cdot E^P = 0. \quad (4.3)$$

Um mit  $\bar{Y}^{-1}$  (3.7) an Stelle von  $\bar{Y}$  zu rechnen, formen wir um (Anhang 2) mit der Stromdichte  $J$ :

$$\left\{ -i i + \frac{1}{w-1} (1 - i i) + (X \bar{Y})^{-1} \right\} \cdot J^P = 0. \quad (4.4)$$

In  $\bar{Y}^{-1}$  (3.7) wird (da Ortsabhängigkeit nur in  $x$ -Richtung vorliegt):

$$N N + \frac{c_0}{i \omega} \frac{\partial}{\partial r} N = \left( N^2 + \frac{c_0}{i \omega} \frac{dN}{dx} \right) i i \equiv W i i. \quad (4.5)$$

Setzen wir nun  $\bar{Y}^{-1}$  (3.7) in das Gleichungssystem (4.4) ein, so erhalten wir

$$\left\{ -X i i + \frac{X}{w-1} (1 - i i) + (1 + i Z) i - i Y \times i - \tau W i i \right\} \cdot J^P = 0, \quad (4.6)$$

ausgeschrieben

$$\begin{bmatrix} -X + 1 + i Z - \tau W & i Y_z & -i Y_y \\ -i Y_z & \frac{X}{w-1} + 1 + i Z & i Y_x \\ i Y_y & -i Y_x & \frac{X}{w-1} + 1 + i Z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_x^P \\ J_y^P \\ J_z^P \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

(Dieses Gleichungssystem gilt bei Ausbreitung in  $x$ -Richtung.) Die Lösungsbedingung, das Verschwinden der Koeffizienten-Determinante, gibt eine Beziehung zwischen den zwei unbekannten Größen  $w$  und  $W$  sowie den bekannten Plasmagrößen  $X, Y, Z$ . Bei der Behandlung des Problems nach Appleton-Hartree tritt dagegen nur eine Unbekannte auf, nämlich  $w$ ; deshalb ergibt sich dort die Bestimmungs-Gleichung für  $w$ , also die Dispersionsformel, einzig aus dem Verschwinden der Determinante. Hier jedoch brauchen wir noch eine Relation zwischen  $w$  und  $W$ .

Da wir schon bei der Lösung der Boltzmann-Gleichung (2.) typische Wellenterme vernachlässigten, dürfen wir für die Ortsabhängigkeit des Wellenfeldes den Eikonal-Ansatz machen (Sommerfeld und Runge<sup>15)</sup>, Suchy<sup>16)</sup>), nämlich

$$E^P \propto \exp i \frac{\omega}{c_0} \int dr \cdot n. \quad (4.7)$$

<sup>14)</sup> K. Suchy, Z. Naturforsch. **9a**, 630 (1954).

<sup>15)</sup> A. Sommerfeld u. I. Runge, Ann. Physik **35**, 277 (1911).

<sup>16)</sup> K. Suchy, Ann. Physik **11**, 113 (1952).

Ein Vergleich mit dem Ansatz  $g \propto \exp i \frac{\omega}{c_0} \int dr \cdot N$  (2.3) und der damit erhaltenen Relation  $g = -\frac{i}{\omega} \frac{\partial f_{1z}}{\partial c} Y \cdot \frac{q}{m} E$  (2.5) zeigt, daß sich  $n$  und  $N$  nur durch die Ortsabhängigkeit von  $\frac{\partial f_{1z}}{\partial c} Y$  unterscheiden. Solange wir diese als sehr klein auf dem Wege einer Wellenlänge annehmen, können wir  $n \approx N$  setzen. (Das tun Larenz<sup>7)</sup> und Bailey<sup>4)</sup> schon von vornherein in ihren Ansätzen.)

Weiterhin macht der Eikonal-Ansatz (4.7) aus den Wellengleichungen (4.1)  $\frac{d^2 E_{y,z}^P}{dx^2} + \frac{\omega^2}{c_0^2} w E_{y,z}^P = 0$  eine Riccati-Gleichung  $n^2 + \frac{c_0}{i\omega} \frac{dn}{dx} - w = 0$  für den Brechungsindex  $n$ , die wir mit der Definition  $N^2 + \frac{c_0}{i\omega} \frac{dN}{dx} \equiv W$  (4.5) vergleichen. Unser Ansatz  $n \approx N$  gibt also  $w \approx W$  als gesuchte Beziehung zwischen  $w$  und  $W$ .

Hiermit wird unsere Lösungsbedingung eine kubische Gleichung für  $w$ , deren Wurzeln uns drei Hauptpolarisationen und (über die Riccati-Gleichung) die zugehörigen drei Brechungsindizes liefern.

Eine eingehende Diskussion dieser kubischen Dispersions-Gleichung sei einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

## 5. Vergleich mit den Ergebnissen aus der Impulsbilanz

Zu genau derselben Lösungsbedingung der Polarisations-Gleichungen (4.6) kommen Larenz<sup>7)</sup> und Piddington<sup>5)</sup> mit der Impulsbilanz (1.2) als Ausgangspunkt<sup>6)</sup>.

Larenz erhält (aus den Gln. (24) (25) seiner Arbeit 1955) nach Linearisierung und der Annahme ruhender Ionen ein Gleichungssystem für das Vektorpotential  $A$  mit derselben Koeffizientenmatrix wie unser Gleichungssystem (4.6) für  $J^P$ , wenn wir  $W = w$  annehmen (persönliche Mitteilung). An Stelle unseres  $\tau$  steht bei Larenz  $\kappa k T/m c_0^2$ , was mit  $\kappa = 5/3$  unserem  $\tau^M$  (3.6) (mit einer Maxwellschen Isotrop-Verteilung) entspricht.

Piddington erhält (ähnlich wie Larenz) ein Gleichungssystem aus der Impulsbilanz, jedoch für  $E^P$  (4.3). Mit den Leitfähigkeits-Beziehungen

$$\epsilon_0 E_x^P = -\frac{i}{\omega} J_x^P \quad \epsilon_0 E_{y,z}^P = \frac{1}{w-1} \frac{i}{\omega} J_{y,z}^P$$

kann man unser Gleichungssystem (4.6) für  $J^P$  aus dem von Piddington erhalten (s. Anhang 2). (Piddington rechnet stoßfrei;  $Z = 0$ ). Für unser  $\tau$  hat Piddington  $k T/m c_0^2$  ohne Larenzschen Faktor  $\frac{5}{3}$  auf Grund seines isothermen Druckansatzes.

Unsere Rechnung ergibt auf ganz natürliche Weise den Larenzschen Faktor  $5/3$  und erweist so für kleine Störungen den adiabatischen Druckansatz in der Impulsbilanz gegenüber dem isothermen als gerechtfertigt. Ähnliches ergab sich auch beim Studium anderer Probleme von Plasmawellen, bei denen man die Ergebnisse aus der Boltzmann-Gleichung mit denen aus

der Impuls-Bilanz verglich (Bohm und Gross<sup>17</sup>), Gross<sup>18</sup>), Gordejew<sup>19</sup>), Ecker<sup>20</sup>)).

Ferner zeigt unsere Rechnung, daß man in der Impuls-Bilanz (1.2) des Lorentz-Plasmas den Spannungstensor  $\sigma$  vernachlässigen kann. Die Berechtigung ergibt sich aus dem Charakter des Lorentz-Plasmas, da hierfür die schweren Teilchen als ruhend angenommen werden. Der Spannungstensor ist näherungsweise proportional einer Kombination tensorieller örtlicher Ableitungen der Schwerpunktschwindigkeit des Plasmas:

$$\sigma = -\eta \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{2}{3} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} \right| \right]$$

( $\eta$  = Viskositätskoeffizient). Wegen der ruhend gedachten schweren Teilchen verschwindet für ein Lorentz-Plasma auch die Schwerpunktschwindigkeit und somit der Spannungstensor.

Die Übereinstimmung unserer effektiven Stoßzahl  $\psi$  (3.5) mit dem Ausdruck für die Stöße in der Larenzischen Impulsbilanz zeigen wir in Anhang 3.

### Anhang 1

#### Berechnung der Eigenwerte von $\mathbf{Y}^{-1}$

In dem Tensor

$$\mathbf{Y}^{-1} = (1 + i\zeta) \mathbf{I} - i \mathbf{Y} \times \mathbf{I} - \frac{c^2}{3c_0^2} \left( \mathbf{N} \mathbf{N} + \frac{c_0}{i\omega} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{N} \right) \quad (2.4)$$

vernachlässigen wir zunächst  $\frac{c_0}{i\omega} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{N}$ , was dem vollständigen Übergang zur Strahlenoptik entspricht, und bekommen hiermit die Eigenwerte als Nullstellen des Polynoms 3. Grades in  $\lambda$

$$\begin{aligned} g(\lambda) &= \det (\mathbf{Y}^{-1} - \lambda \mathbf{I}) = \det \left[ (1 + i\zeta - \lambda) \mathbf{I} - i \mathbf{Y} \times \mathbf{I} - \frac{c^2}{3c_0^2} \mathbf{N} \mathbf{N} \right] \\ &= \det \begin{pmatrix} 1 + i\zeta - \lambda - \frac{c^2}{3c_0^2} N_x N_x & i Y_z - \frac{c^2}{3c_0^2} N_x N_y & -i Y_y - \frac{c^2}{3c_0^2} N_x N_z \\ -i Y_z - \frac{c^2}{3c_0^2} N_y N_x & 1 + i\zeta - \lambda - \frac{c^2}{3c_0^2} N_y N_y & i Y_x - \frac{c^2}{3c_0^2} N_y N_z \\ i Y_y - \frac{c^2}{3c_0^2} N_z N_x & -i Y_x - \frac{c^2}{3c_0^2} N_z N_y & 1 + i\zeta - \lambda - \frac{c^2}{3c_0^2} N_z N_z \end{pmatrix} \\ &= (1 + i\zeta - \lambda)^3 - \frac{c^2}{3c_0^2} \mathbf{N}^2 (1 + i\zeta - \lambda)^2 - \mathbf{Y}^2 (1 + i\zeta - \lambda) + \frac{c^2}{3c_0^2} (\mathbf{N} \cdot \mathbf{Y})^2. \end{aligned}$$

Wir bringen das quadratische Glied zum Verschwinden durch die Substitution

$$x = 1 + i\zeta - \lambda - \frac{c^2}{3c_0^2} \mathbf{N}^2$$

und erhalten

$$g(x) = x^3 + \left( \frac{c^4}{3^3 c_0^4} \mathbf{N}^4 - \mathbf{Y}^2 \right) x + \frac{c^2}{3c_0^2} (\mathbf{N} \cdot \mathbf{Y})^2 - \frac{c^2}{3^2 c_0^2} \mathbf{N}^2 \mathbf{Y}^2 - \frac{2c^6}{3^6 c_0^6} \mathbf{N}^6 = 0.$$

<sup>17</sup>) D. Bohm u. E. P. Gross, *Physic. Rev.* **75**, 1850 (1949).

<sup>18</sup>) E. P. Gross, *Phys. Rev.* **82**, 232 (1951).

<sup>19</sup>) G. W. Gordejew, *Žurn. Eksper. Teor. Fiz. (UdSSR)* **24**, 19 (1954). Deutsch in *Phys. Abhandl. Sowjetunion* **10**, 28 (1957).

<sup>20</sup>) G. Ecker, *Z. Physik* **141**, 294 (1955).

Für die Lösung berechnen wir zunächst die Diskriminante

$$D = \left( \frac{c^2}{2 \cdot 3 c_0^2} (N \cdot Y)^2 - \frac{c^2}{2 \cdot 3^2 c_0^2} N^2 Y^2 - \frac{c^6}{3^3 c_0^6} N^6 \right)^3 + \left( \frac{c^4}{3^4 c_0^4} N^4 - \frac{Y^2}{3} \right)^3 \\ = - \frac{Y^6}{3^3} \left\{ 1 - \frac{3 c^4}{2^2 c_0^4} \frac{(N \cdot Y)^4}{Y^6} + \frac{1 c^4}{2 c_0^4} \frac{N^2 (N \cdot Y)^2}{Y^4} + \frac{1 c^4}{2^2 3^2 c_0^4} \frac{N^4}{Y^2} + \frac{1 c^8}{3^4 c_0^6} \frac{N^6 (N \cdot Y)^2}{Y^6} \right\}.$$

Nach der Lösungsmethode von Cardani setzen wir

$$u_{\pm} = \frac{1}{2 \cdot 3^2} \frac{c^2}{c_0^2} N^2 Y^2 - \frac{1}{2 \cdot 3} \frac{c^2}{c_0^2} (N \cdot Y)^2 + \frac{1}{3^3} \frac{c^6}{c_0^6} N^6 \pm \sqrt{D}$$

und erhalten damit die Lösungen

$$x_1 = u_+ + u_- \quad x_{2,3} = -\frac{u_+ + u_-}{2} \pm \frac{u_+ - u_-}{2} i \sqrt{3}.$$

Die Wurzel aus der Diskriminante können wir für kleine  $(c/c_0)^4$  entwickeln

$$\sqrt{D} = \frac{(-i Y)^3}{3^{3/2}} \left\{ 1 + O\left(\frac{c^4}{c_0^4}\right) \right\}.$$

Hiermit bekommen wir

$$u_{\pm}^{\pm 1} = \pm \frac{(-i Y)^3}{3^{3/2}} \left\{ 1 + O\left(\frac{c^4}{c_0^4}\right) \mp \frac{1}{2 \cdot 3^{1/2}} \frac{c^2}{c_0^2} \frac{N^2}{(-i Y)} \mp \frac{3^{1/2}}{2} \frac{c^2}{c_0^2} \frac{(N \cdot Y)^2}{(-i Y)^3} \right\} \\ u_{\pm} = \pm \frac{(-i Y)}{3^{1/2}} \left\{ 1 \mp \frac{1}{2 \cdot 3^{1/2}} \frac{c^2}{c_0^2} \frac{N^2}{(-i Y)} \mp \frac{1}{2 \cdot 3^{1/2}} \frac{c^2}{c_0^2} \frac{(N \cdot Y)^2}{(-i Y)^3} \mp O_1\left(\frac{c^4}{c_0^4}\right) + O_2\left(\frac{c^4}{c_0^4}\right) \right\}$$

$$x_1 = u_+ + u_- = -\frac{c^2}{3^2 c_0^2} N^2 + \frac{c^2}{3 c_0^2} \frac{(N \cdot Y)^2}{Y^2} - O_1\left(\frac{c^4}{c_0^4}\right)$$

$$u_+ - u_- = 2 \frac{(-i Y)}{3^{1/2}} + O_2\left(\frac{c^4}{c_0^4}\right)$$

$$x_{2,3} = \frac{1}{2 \cdot 3^2} \frac{c^2}{c_0^2} N^2 - \frac{1}{2 \cdot 3} \frac{c^2}{c_0^2} \frac{(N \cdot Y)^2}{Y^2} \pm Y - O_1\left(\frac{c^4}{c_0^4}\right) \pm O_2\left(\frac{c^4}{c_0^4}\right).$$

Setzen wir diese  $x_r$  in die Substitution  $x = 1 + i \zeta - \lambda - \frac{c^2}{3^2 c_0^2} N^2$  ein, so sind die zugehörigen  $\lambda_r$  die gesuchten Eigenwerte  $Y_r^{-1}$  des Tensors  $Y^{-1}$  (2.4):

$$Y_1^{-1} = 1 + i \zeta - \frac{c^2}{3 c_0^2} \frac{(N \cdot Y)^2}{Y^2} + O_1\left(\frac{c^4}{c_0^4}\right)$$

$$Y_{2,3}^{-1} = 1 + i \zeta + \frac{c^2}{2 \cdot 3 c_0^2} \frac{(N \cdot Y)^2}{Y^2} - \frac{c^2}{2 \cdot 3 c_0^2} N^2 \mp Y + O_1\left(\frac{c^4}{c_0^4}\right) \mp O_2\left(\frac{c^4}{c_0^4}\right).$$

Schreiben wir noch  $Y^0 = Y/Y = \omega_H/\omega_H = B/B$  für den Einheitsvektor des Magnetfelds, so wird

$$Y_1^{-1} = 1 + i \zeta - \frac{c^2}{3 c_0^2} (N \cdot Y^0)^2 + O_1\left(\frac{c^4}{c_0^4}\right)$$

$$Y_{2,3}^{-1} = 1 + i \zeta \mp Y - \frac{c^2}{3 c_0^2} \frac{N^2 - (N \cdot Y^0)^2}{2} + O_1\left(\frac{c^4}{c_0^4}\right) \mp O_2\left(\frac{c^4}{c_0^4}\right).$$



Die reziproken Eigenwerte sind die Eigenwerte des zum Tensor  $\mathbf{Y}^{-1}$  reziproken Tensors  $\mathbf{Y}$ :

$$Y_1 = 1 - i\zeta + \frac{c^2}{3c_0^2} (\mathbf{N} \cdot \mathbf{Y}^0)^2 + O_1 \left( \zeta^2, \zeta \frac{c^2}{c_0^2}, \frac{c^4}{c_0^4} \right)$$

$$Y_{2,3} = \frac{1 - i\zeta \mp Y + \frac{c^2}{3c_0^2} \frac{N^2 - (\mathbf{N} \cdot \mathbf{Y}^0)^2}{2} \pm O_2 \left( \zeta^2, \zeta \frac{c^2}{c_0^2}, \frac{c^4}{c_0^4} \right)}{(1 \mp Y)^2}.$$

## Anhang 2

### Umformung des Gleichungssystems für $\mathbf{E}^P$ in ein solches für $\mathbf{J}^P$

Aus  $\tilde{\mathbf{D}}^P = w(1 - i\mathbf{i}) \cdot \varepsilon_0 \mathbf{E}^P$  (4.2) und  $\tilde{\mathbf{D}} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \frac{i}{\omega} \mathbf{J}$  erhalten wir

$$\frac{i}{\omega} \mathbf{J}^P = [-i\mathbf{i} + (w-1)(1 - i\mathbf{i})] \cdot \varepsilon_0 \mathbf{E}^P,$$

in Komponenten

$$\begin{aligned} \frac{i}{\omega} J_x^P &= -\varepsilon_0 E_x^P & \varepsilon_0 E_x^P &= -\frac{i}{\omega} J_x^P \\ \frac{i}{\omega} J_{y,z}^P &= (w-1) \varepsilon_0 E_{y,z}^P & \varepsilon_0 E_{y,z}^P &= \frac{1}{w-1} \frac{i}{\omega} J_{y,z}^P, \end{aligned}$$

so daß wir schreiben können

$$\varepsilon_0 \mathbf{E}^P = \left[ -i\mathbf{i} + \frac{1}{w-1} (1 - i\mathbf{i}) \right] \cdot \frac{i}{\omega} \mathbf{J}^P.$$

Zusammen mit  $\mathbf{E} = \sigma^{-1} \cdot \mathbf{J}$  wird hieraus

$$\left\{ -i\mathbf{i} + \frac{1}{w-1} (1 - i\mathbf{i}) - \left( \frac{i\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right)^{-1} \right\} \cdot \frac{i}{\omega} \mathbf{J}^P = 0,$$

und mit  $\frac{i\sigma}{\omega \varepsilon_0} = -X \bar{Y}$  (3.8) erhalten wir das gesuchte Gleichungssystem mit  $\bar{Y}^{-1}$

$$\left\{ -i\mathbf{i} + \frac{1}{w-1} (1 - i\mathbf{i}) + (X \bar{Y})^{-1} \right\} \cdot \mathbf{J}^P = 0. \quad (4.4)$$

## Anhang 3

### Vergleich der Stoßglieder

Unsere dimensionslose Stoßzahl  $Z = \psi/\omega$  muß verglichen werden mit dem von Larenz benutzten Ausdruck  $N_e \alpha/m\omega$ , der auf Schlüter<sup>6)</sup> zurückgeht.

Das in der Boltzmann-Gleichung auftretende Stoßintegral für Stöße von Elektronen mit einer anderen Teilchensorte  $k$  hatten wir gespalteit:

$$\left( \frac{\delta f}{\delta t} \right)_k = \left( \frac{\delta f_{is}}{\delta t} \right)_k - \Phi_k(c) \frac{c}{c} \cdot g(c). \quad (2.1)$$

Durch den Operator  $\iiint (dc) m c$  der Impuls-Mittelung über den Geschwindigkeitsraum wird in der Impulsbilanz daraus das Transport-Integral:

$$\left( \frac{\delta N_e m \bar{c}}{\delta t} \right)_k = -m \iiint (dc) \frac{c}{3} \Phi_k(c) g(c).$$

Setzen wir  $f_{is} = f^M$  (3.3) in unserer Relation  $\mathbf{g} = -\frac{i}{\omega} \frac{\partial f_{is}}{\partial \mathbf{c}} \mathbf{Y} \cdot \frac{q}{m} \mathbf{E}$  (2.5), so haben wir  $\frac{\mathbf{g}}{cf^M} = \frac{i}{\omega} \frac{2}{c^2} \mathbf{Y} \cdot \frac{q}{m} \mathbf{E}$ . In  $\mathbf{Y}$  sehen wir an den Eigenwerten (Anh. 1), daß die geschwindigkeitsabhängigen Größen  $\zeta = \Phi(c)/\omega$  und  $c^2/3 c_0^2$  als kleine Korrekturen betrachtet werden können und somit  $\mathbf{Y}$  genähert als unabhängig von  $c$ . Wir können also die Größe  $\mathbf{d} = \mathbf{g}/c f^M$  als geschwindigkeits-unabhängig ansehen. Damit wird unser Transport-Integral

$$\left( \frac{\delta N_e m \bar{\mathbf{c}}}{\delta t} \right)_k = -m \mathbf{d} \iiint (d\mathbf{c}) \frac{c^2}{3} f^M \Phi_k(c) = -m \mathbf{d} \frac{N_e c^2}{2} \psi_k^M.$$

Nach Johnson<sup>21)</sup> ist  $\mathbf{d} = m \bar{\mathbf{c}}/k T = 2 \bar{\mathbf{c}}/\bar{c}^2$ , also

$$\left( \frac{\delta N_e m \bar{\mathbf{c}}}{\delta t} \right)_k = -m N_e \psi_k^M \bar{\mathbf{c}}.$$

Larenz<sup>7)</sup> rechnet mit idealem Plasma (ohne Neutralteilchen) und schreibt für das Transport-Integral  $-N_e N_i \alpha \bar{\mathbf{c}}$ , also ist  $N_i \alpha = m \psi_i^M$ . Für ein ideales quasineutrales Plasma ( $N_e = N_i$ ) stimmen also die Stoßglieder  $Z = \psi/\omega$  und  $N_e \alpha/m \omega$  in unserer und der Larenzschen Formel überein.

<sup>21)</sup> M. H. Johnson, Physic. Rev. **84**, 566 (1951).

Breisach/Rh., Ionosphäreninstitut.  
Marburg/Lahn, Physik. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1958.

# Zur Berechnung der effektiven Ionisierungsspannung in Plasmen

Von H. Rother

Mit 2 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Die Erniedrigung der Ionisierungsspannung infolge Stoßionisation durch Elektronen wird abgeschätzt. Die zugehörige Grenzquantenzahl in Abhängigkeit von der Trägerdichte stimmt mit den experimentellen Werten befriedigend überein, als die nach anderen Methoden berechnete.

Zum Problem der Zustandssummen und der Ionisierungsarbeit in ionisierten Gasen wurden in den letzten Jahren mehrere theoretische Betrachtungen vorgelegt [Weizel und Ecker<sup>1</sup>), Unsöld<sup>2</sup>) und Theimer<sup>3</sup>)]. Während zur Berechnung der Zustandssummen im allgemeinen eine rohe Abschätzung der Termzahl (Grenzquantenzahl  $n_g$ ) genügt, werden thermodynamisch wenig plausible Annahmen<sup>1)3</sup>) eingeführt, um die gewünschte Erniedrigung des Ionisierungspotentials  $\Delta U_i$  auszurechnen.

Experimentelle Werte für  $n_g$  scheinen einen anderen, bisher nicht herangezogenen Einfluß auf  $\Delta U_i$  anzudeuten. Weizel und Ecker, l. c., machten für die Begrenzung der Termzahl die Abscheidung des Coulombfeldes durch Debye-Potential verantwortlich. Hiernach sollte

$$n_g^2 \leq \sqrt{\frac{Z^2 k T}{4 \pi e^2 (1 + Z) N_e a^3}} \quad (1)$$

Für  $N_e \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  tritt eine stärkere Beschränkung der optischen Existenzgrenze durch die von Unsöld, l. c. abgeschätzte Übergangswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen zu benachbarten Ionen auf:

$$n_g^2 = \frac{Z^{1/2}}{6 a} \left( \frac{4 \pi}{3} N_e \right)^{-1/2} \quad (2)$$

Für  $N_e \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $T = 8000^\circ \text{ K}$ ) dagegen ist das Weizel-Eckersche „adiabatische“ Dispersionsmodell sowieso nicht mehr anwendbar; im Mittel sind dann nur noch wenige geladene Teilchen in der Debye-Sphäre vorhanden.

<sup>1</sup>) W. Weizel u. G. Ecker, Ann. Physik (6) **17**, 126 (1956) sowie Z. Naturforsch. **12a**, 859 (1957).

<sup>2</sup>) A. Unsöld, Z. Astrophys. **24**, 355 (1948).

<sup>3</sup>) W. Theimer, Z. Naturforsch. **12a**, 518 (1957).

Eine  
frequ  
Be

$E_n >$   
D  
Atom  
(ausg  
vari  
1, 2,



Abb.  
tion

gren  
inter  
dich  
durc  
 $I_n/I$   
durc  
geül  
(3)  
- 1  
Es

Nat

Eine hiervon unabhängige Begrenzung der Termzahl ruft die Ionisierungsfrequenz angeregter Atome durch Elektronenstoß hervor.

Bekanntlich hört ein Term auf zu existieren, wenn

$$\sigma_n \sqrt{\frac{2 k T}{m}} N_e \geq e^{\frac{x_n}{2}} (E_n - E_{n+1}) / h. \quad (3)$$

$E_n > 0$  ist die Termenergie,  $\sigma_n$  der Ionisierungsquerschnitt des Terms  $E_n$ .

Die durch (3) definierte Grenzquantenzahl  $n_g$  ist für wasserstoffähnliche Atome — bei  $T = 8000^\circ \text{K}$  mit  $\sigma_n = 4 \pi a^2 n^4$  — in Abb. 1 wiedergegeben (ausgezogene Kurve). Die experimentellen Punkte sind Spektralaufnahmen variiert Hg-Entladungen entnommen. Für die Serien  $2^3 P_j^0 - n^3 S_1$  ( $j = 1, 2, 3$ ) und  $2^3 P_0^0 - n^3 D_1$  ergaben sich jeweils übereinstimmende Existenz-

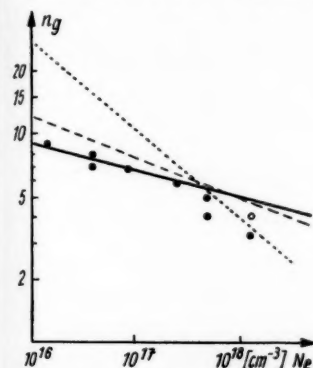


Abb. 1. Grenzquantenzahl als Funktion der Elektronendichte (für  $T = 8000^\circ \text{K}$ )  
 ----- nach Weizel u. Ecker  
 - - - - - nach Unsöld  
 ——— nach Stoßionisation

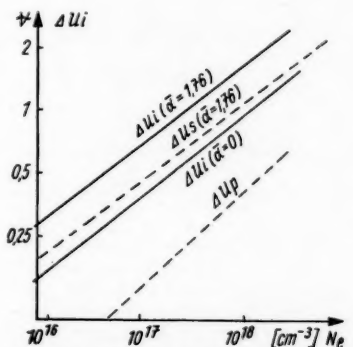


Abb. 2.  $\Delta U_S$  = Erniedrigung der Ionisierungsspannung nach Weizel u. Ecker<sup>1)</sup> mit  $\alpha = 1,76$ ,  $\Delta U_P$  = Polarisationsenergie,  $T = 8000^\circ \text{K}$

grenzen. ( $2^3 P_1^0 - n^3 D_1$  differierte im allgemeinen um  $n_g = -1$ , war jedoch intensitätsbedingt etwas unsicher.) Der Gang von  $n_g$  mit der Elektronendichte wird für  $N_e \leq 10^{18} \text{cm}^{-3}$  offenbar durch (3) besser wiedergegeben als durch (1) bzw. (2). Auch der anomale Gang des Intensitätsverhältnisses  $I_n/I_{n+1}$  besonders der S-Terme in der Nähe von  $n_g$  spricht für (3). Während durch (2) keinerlei Einfluß auf die Konzentration freier Elektronen ausgeübt wird und (1) nur den Betrag der Polarisationsenergie beisteuert, ergibt (3) eine zusätzliche Erniedrigung der Ionisierungsspannung  $\Delta U_{\text{stoß}} = -1/e \cdot E_{n_g+1}$ , da alle Elektronen mit  $E > -E_{n_g+1}$  als frei zu betrachten sind. Es wird also (vgl.<sup>1)</sup>)

$$\Delta U_i = -\frac{8 e \bar{\alpha}}{3 r_0} - \frac{3 (1 + \sqrt{2}) e}{4 \sqrt{2} D} - \frac{1}{e} E_{n_g+1}. \quad (4)$$

<sup>1)</sup> Ohne den Faktor 4 läge die Kurve um  $\Delta n_g = 1$  höher. Vgl. R. Elwert, Z. Naturforsch. 7 a, 432, 703 (1952).

Um Werte  $\Delta U_i \approx 1$  V zu erhalten, nahmen Weizel und Ecker l. c. eine effektive Madelung-Konstante  $\bar{\alpha}$  des Plasmas von der Größenordnung 1 an. Hiergegen ist einzuwenden, daß wegen des Gibbsschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten endliche Bereiche so hohen Ordnungszustandes nur für  $e^2 \sqrt{N_e} / k T \gtrsim 1$  in Erscheinung treten. Bei  $T = 8000^\circ \text{K}$  dürfte  $\bar{\alpha}$  erst für  $N_e \gtrsim 10^{20} \text{cm}^{-3}$  merklich gegen 1 gehen. In Abb. 2 ist  $\Delta U_i$  dargestellt für  $\bar{\alpha} = 0$  und  $\bar{\alpha} = 1,76$ .

Berlin, Institut für Strahlungsquellen der D.A.W.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1958.

#### Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. G. Richter, Zeuthen-Miersdorf, Platanenallee 6; für den Anzeigenteil: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Thomaskirchhof 20, Ruf 21 005. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18 B, Fernruf: 27 681, 27 682. ZLN 5066

Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 193/58

**Wissenschaftliche Selbstbiographie**

von MAX PLANCK

3. Auflage,

34 Seiten m. 1 Bildnis. 1955.

DIN A5. DM 1.35

(Bildet: Nr. 5. Lebensdarstellungen  
Deutscher Naturforscher. Herausgegeben  
von der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina)

JOHANN AMBROSIOUS BARTH  
VERLAG / LEIPZIG

**PRESSLER**



**PHOTOZELLEN**

*für Wissenschaft  
und Technik*

DEUTSCHE GLIMMLAMPEN-GES. PRESSLER  
LEIPZIG C1. BERLINER STR. 69

## Klassische Arbeiten deutscher Physiker

Herausgegeben von der Physikalischen Gesellschaft in der  
Deutschen Demokratischen Republik

**Heft 1: W. C. RÖNTGEN, Grundlegende Abhandlungen über die X-Strahlen**

44 Seiten und 1 Porträt. 1954. Gr. 8°. DM 2.70

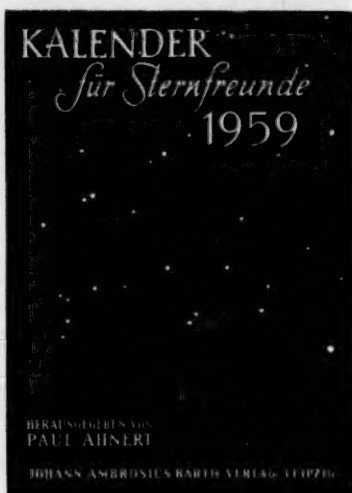
Röntgen- und Laboratoriumspraxis: In dem vorliegenden 1. Heft der „Klassischen Arbeiten deutscher Physiker“ sind die drei grundlegenden Arbeiten Röntgens vom Dezember 1895, vom 9. März 1896 und vom 10. März 1897 „Über eine neue Art von Strahlen (Erste und zweite Mitteilung)“ und „Weitere Beobachtungen über die Eigenschaften der X-Strahlen (Dritte Mitteilung)“ originalgetreu wiedergegeben. Das Studium dieser in ihrer Klarheit und Prägnanz wahrhaft klassischen Veröffentlichungen muß insbesondere allen denen, die mit Röntgenstrahlen arbeiten, immer wieder empfohlen werden. Da die alten Zeitschriften-Jahrgänge nicht allen leicht zugänglich sind, ist die Zusammenfassung der drei Arbeiten in einem Heft sehr zu begrüßen. GJ.

**Heft 2: W. FRIEDRICH, P. KNIPPING, M. v. LAUE, Interferenzerscheinungen  
bei Röntgenstrahlen**

36 Seiten mit 3 Abb. im Text und 4 Tafeln. 1955. Gr. 8°. DM 3.—

Zeitschriften für ärztliche Fortbildung: 17 Jahre nach der Entdeckung Röntgens wurde auf Grund theoretischer Überlegungen von Laues im Experiment durch Friedrich und Knipping der Wellencharakter der Röntgenstrahlen nachgewiesen. Das Heft ermöglicht all denen, die mit Röntgenstrahlen arbeiten, eine grundlegende Abhandlung über die Entwicklung der neuen Physik nachzulesen. Daneben bietet gerade dieses Heft ein Musterbeispiel für die Ausführung grundlegender wissenschaftlicher Veröffentlichungen. Degner (Berlin)

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG



Der Kalender enthält wieder mit kleinen Verbesserungen die für die Beobachtungen erforderlichen Unterlagen für das Jahr 1959. Anschließend folgen: Die astronomische Zeitrechnung und ihre Probleme / Neuere astronomische Arbeiten und Entdeckungen / Der Komet Mrkcs, 1957 d / Die künstlichen Erdsatelliten — der erste Vorstoß in den Weltraum / Einige Bemerkungen zur Astrophotographie / Unsere gegenwärtige Kenntnis vom Aufbau des Universums / Ein neues Verzeichnis heller extragalaktischer Nebel / Umrechnung von Größenklassendifferenzen in Intensitätsverhältnisse / Entfernungsmodulm—M und zugehörige Entfernung / Astronomische Konstanten / Verzeichnis der Sternbilder / Nomogramm zur Ermittlung der Zenitdistanz / Sternkarten und Mondkarte.

„Dieser Kalender hat schon seit Jahren viele Interessenten gefunden und ist bestens geeignet, Sternfreunden Anhaltspunkte für die Beobachtung des Himmels zu vermitteln. Er enthält die wichtigsten Daten für physische Beobachtungen von Sonne, Mond und Planeten, Finsternisse und selbstverständlich über die Marsopposition. Einige kleinere Aufsätze über interessante neuere Arbeiten und Beobachtungen runden den Inhalt des empfehlenswerten Kalenders ab.“  
Orion

192 Seiten mit 62 Abbildungen im Text · 1959 · DIN A 5 · DM 4,—

JOHANN AMBROSIIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

## Grundtatsachen der sphärischen Astronomie

Von Prof. Dr. habil. JULIUS DICK

Wissenschaftl. Leiter der Sternwarte Berlin-Babelsberg

IV, 103 Seiten mit 48 Abb. im Text. 1956. DIN A 5. DM 5.—, Hln. DM 6.—

Mit diesem Buch gibt der Verfasser eine leichtfaßliche Ersteinführung in die Grundtatsachen der sphärischen Astronomie und, darin einbegriffen, in die Reduktion astronomischer Beobachtungen. Stoffauswahl wie Darstellungsform sind darauf ausgerichtet, für die Himmelskunde Interessierte anzusprechen, sie durch die Schärfe der Definitionen sowie die zwingende Logik der Deduktionen der klassischen Astronomie zu fesseln und so zu späterem Studium tiefergehender Werke anzuregen.

## Himmelswunder im Feldstecher

Von Dipl.-Optiker RUDOLF BRANDT

Sternwarte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in Sonneberg (Thür.)

5., verbesserte Auflage.

VIII, 123 Seiten mit 81 Abb. im Text und 1 Tafel. 1956. DIN A 5. Kart. DM 3.75

Das Weltall: Ein unersetzlicher Führer dem Sternfreunde, der seine Erbauung darin findet, in den unendlichen Gefilden des Sternhimmels Schönes zu schauen.

JOHANN AMBROSIIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG



nen  
gen  
959.  
sche  
nere  
ren /  
hen  
den  
tro-  
unt-  
eues  
bel /  
ten  
ge-  
gr /  
der  
ung  
nd-

ren  
ens  
für  
nit-  
für  
ond  
ret-  
ige  
ere  
den  
b.“  
ion

[ G

at-  
no-  
für  
wie  
zu

ir.)

76

rin

G